KOLLOID-ZEITSCHRIFT

98. Band Januar 1942 Heft 1

Aus dem Forschungslaboratorium für Rheologie der Fa. Gebr. Haake, Medingen-Dresden.

Zur Geschichte der Viskosimetrie.

Von F. Höppler (Dresden). (Eingegangen am 18. November 1941)

Im westlichen Theben (El Karnak), dicht unter der höchsten Stelle des Hügels von Schech Abd el-Gurna, auf der nach Assassif zu gelegenen Seite fanden Schiaparelli und Golenischeff[1]) im Jahre 1885 das stark zerstörte Grab des Amenemhet, eines „Fürsten und Führers des königlichen Siegels", der im Anfang der 18. Dynastie, also in der glanzvollsten und kulturell bedeutendsten Periode des ägyptischen Reiches unter den Pharaonen Amosis I., Amenophis I. und Thtumosis I. lebte (geb. etwa 1565 v. Chr.). Das Grab enthielt, wie dies in jener Zeit vielfach üblich war, eine Tafel mit der Lebensbeschreibung des Beigesetzten, in der wir die Selbstbiographie des ersten namentlich nachweisbaren Physikers (Hydrodynamiker) der Alten Welt zu sehen haben, des Erfinders der Wasser-Auslaufuhren.

Von dieser Tafel nahmen die beiden obengenannten Forscher Abschrift, was wir im Interesse der Geschichte der Physik als einen äußerst glücklichen Umstand zu buchen haben; denn seit der Auffindung ist das Grab, infolge der damals mangelhaften Bewachung ägyptischer Altertümer, weiter zerstört worden. Die Inschrifttafel wurde von geschäftstüchtigen Eingeborenen in für Reiseandenken geeignete Stücke zerschlagen und in klingende Piaster umgewandelt. Auf diesem Wege gelangte ein kleines Bruchstück der Inschrift 1899 in das Berliner Museum[2]) (siehe Fig. 1 links oben).

Schiaparelli wußte seinerzeit die Inschrift dieser Tafel nicht vollständig zu deuten, erst später gelang es Sethe, dem die weit bessere Abschrift Golenischeffs zur Verfügung stand, auf Grund der Arbeiten von L. Borchardt[3]) eine einwandfreie Übersetzung anzufertigen.

Der Anfang der Inschrift enthält Mitteilungen über bestehende Kriegszustände. Dann zählt der Verf. seine Titel und Würden auf und wendet sich an die Besucher des Grabes, um ihnen seine Lebensgeschichte mitzuteilen. Weiterhin berichtet er von seinen wissenschaftlichen Studien und daß er die ganze ägyptische Literatur durchgearbeitet habe. Er gibt dann das wichtigste Ergebnis seiner diesbezüglichen Studien bekannt, die Feststellung des Unterschiedes der Nachtlängen in den verschiedenen Jahreszeiten und deren regelmäßiges Zu- und Abnehmen von Monat zu Monat. Darauf teilt er mit, daß er eine Wasseruhr erfunden habe, die in ihrer inneren Einteilung diese Tatsache berücksichtigt. Dieser Teil der Inschrift ist in Fig. 1 rechts oben im Original (Abschrift von Golenischeff) dargestellt. Die Übersetzung lautet:

> . . . ich machte eine Mrhyt, das ist ein Gerät, an dem man erkennt die (Nacht-) Zeit — berechnet auf das Jahr. Sie war für den seeligen König von Ober- und Unterägypten Amenophis I. schöner als alles andere. Sie war richtig zu jeder Jahreszeit. Nie wurde eine wie sie zu der Vorzeit gemacht. Ich fertigte dieses großartige Maßgefäß in der Gunst des seeligen Königs von Ober- und Unterägypten Amenophis I., geteilt in Halb und Drittel. Es war richtig beim Eintreten in die Erntejahreszeit, in die Wintersjahreszeit beim Zusammentreffen des Mondes zu seinen Zeiten. Jede Stunde liegt zu ihrer Zeit, das Wasser fließt nur durch einen Auslauf ab . . .

Eine derartige Wasseruhr aus der Zeit der 18. Dynastie, und zwar des Königs Amenophis III. (1415—1380 v. Chr.), wurde 1904 im Ammonstempel von Karnak in einer Abraumgrube, in welche einmal in späterer Zeit unbrauchbare Ausstattungsstücke des Tempels geworfen worden waren, in viele Stücke zerbrochen, aufgefunden. Im Museum von Kairo wurden die Stücke dann zusammengesetzt (Fig. 1); eine Nachbildung dieser Wasseruhr befindet sich im Deutschen Museum zu München. Sie stellt ein Alabastergefäß von der Form eines abgestumpften geraden Kreiskegels dar mit einem einfachen Profil am oberen Rande. Die Außenflächen sind durch farbige Stein- und Fayenceeinlagen verziert, auf dem oberen Rande des Gefäßes befinden sich in richtigen Abständen verteilt die Zeichen der zwölf Kalendermonate.

[1]) Schiaparelli, Actes du 8me congrès intern. d. Orientalistes tenu en 1889 à Stockholm et à Christiania (Leiden 1892).

[2]) Berliner Museum, Kat. Nr. 14470.

[3]) L. Borchardt, Altägyptische Zeitmessung (Berlin 1920).

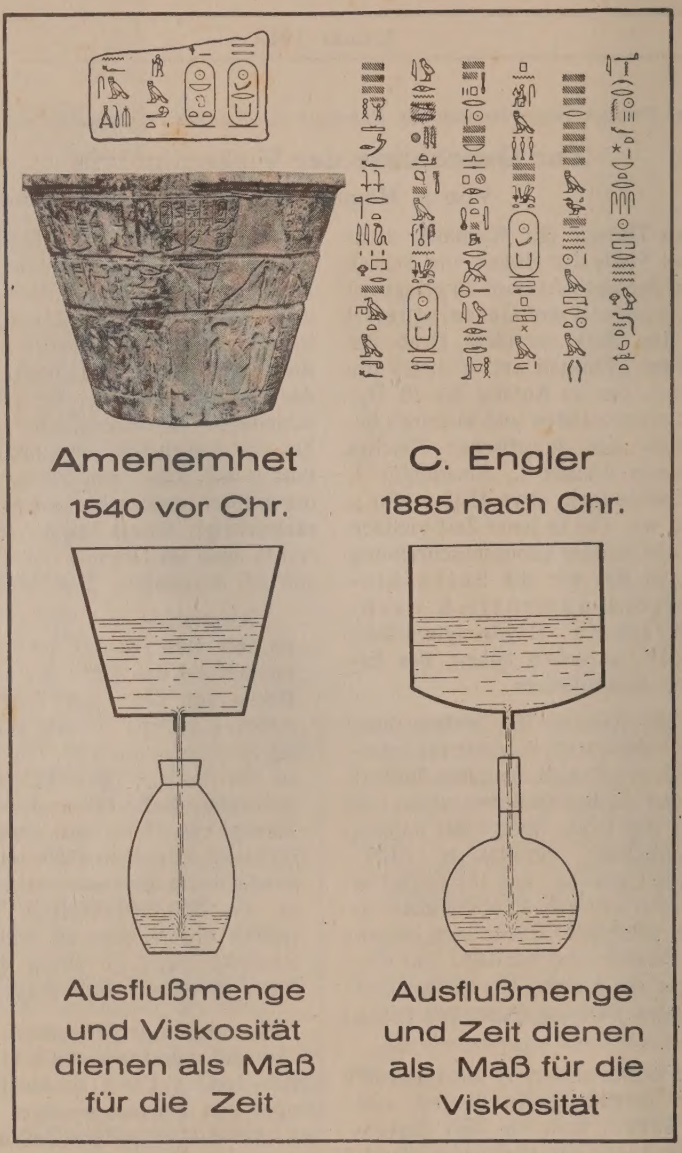

Amenemhet
1540 vor Chr.
C. Engler
1885 nach Chr.
Ausflußmenge und Viskosität dienen als Maß für die Zeit
Ausflußmenge und Zeit dienen als Maß für die Viskosität

Fig. 1

Unter jeder Monatsinschrift ist auf der Innenfläche eine Punktreihe angebracht, welche die jedem Monat zukommende Stundenteilung des Tages darstellt. Die Ausflußöffnung ist nach innen zu etwas erweitert und sieht so aus, als ob ein dünnes Röhrchen aus Metall darin befestigt war, welches gewaltsam herausgebrochen wurde. Da bei ähnlichen Wasseruhren späteren Herstellungsdatums das Auslaufröhrchen aus Gold oder gebohrtem Edelstein bestand, leuchtet es ein, daß man dieses wertvolle Stück erst entfernte, bevor das zerbrochene Gefäß in die Abraumgrube geworfen wurde.

Die inneren Abmessungen des Gefäßes sind: Oberer $\varnothing$ = 450 mm, unterer $\varnothing$ = 225 mm und Höhe = 337,5 mm, die Neigung der Wand beträgt 70° 22′. L. Borchardt[4]) nimmt nun an, daß Amenemhet mit seiner Auslaufuhr ein

[4]) L. Borchardt, loc. cit.

Gefäß konstruieren wollte, in welchem der Spiegel des auslaufenden Wassers in gleichen Zeiten um gleiche Höhen sinkt. Nach unserer heutigen Erkenntnis wäre diese gleichmäßige Senkung in einem Gefäß möglich, dessen Wandung einer Parabel vierter Ordnung entspricht, also $r = \sqrt[4]{h}$, gleichbedeutend einer Wandneigung von ca. 77°. Alle ägyptischen Auslaufuhren haben aber eine wesentlich geringere Neigung, so z. B. (benannt nach den Museen, in denen sie aufbewahrt werden) Kairo 70° 22′, London 70° 25′, Berlin 71° 13′, Petersburg 68° 38′, Paris 68° 19′. Borchardt vertritt die Meinung, daß, wenn Amenemhet sagt, bei seiner Uhr „liegt jede Stunde zu ihrer Zeit", er sich einer Täuschung hingab. Weiter führt er eine Zusammenstellung an, die er aus dem Oxyrrhynchos-Papyrus (ca. 250 n. Chr.) ermittelte. Dieser Papyrus[5]) enthält die vollständige Berechnung einer Auslaufuhr. Allerdings ist über die Dimensionen der Auslauföffnung in dem Papyrus (welches übrigens stark verrottet ist und viel Schreibfehler des Abschreibers enthält) nichts ausgesagt. Es ist aber überhaupt nicht nötig, die Größe der Auslauföffnung zu kennen, da es im vorliegenden Falle nicht auf die Ermittlung fester Auslaufdauern, sondern nur auf die Gewinnung ihrer Verhältnisse ankommt. Eine Erweiterung des Torricelli'schen Theorems führt zu folgender Rechnung:

Die Entleerungsdauer (t) eines geraden Kegelstumpfes von bekanntem Inhalt (V), unter dem beim Sinken des Wasserspiegels allmählich abnehmenden Wasserdruck ist ein Vielfaches (f) seiner Entleerungsdauer bei gleichbleibender Druckhöhe (h). Die Ausflußmenge (Q) bei gleicher Druckhöhe ist das Produkt aus dem Querschnitt der Auslauföffnung (F), der der Druckhöhe entsprechenden Fallgeschwindigkeit ($2gh$) und einem Koeffizienten (μ), welcher die Form, die Reibungswiderstände der Ausflußöffnung und die Einschnürung des auslaufenden Strahles berücksichtigt. Es bestehen folgende Beziehungen:

$$Q = \mu \cdot F \cdot \sqrt{2gh}$$

$$t = f \cdot \frac{V}{Q}$$

$$t = \frac{f \cdot V}{\mu \cdot F \cdot \sqrt{2gh}} = \frac{f}{\mu \cdot F \cdot \sqrt{2gh}} \cdot \frac{V}{h}.$$

Da der erste Teil der Endformel einen festen Wert hat, genügt es für die Ermittlung von Verhältniszahlen den zweiten $\frac{V}{h}$ zu berechnen.

[5]) Grenfell und Hunt, Oxyrrhynchos-Papyrus 3, 143 (London).

Borchardt berechnet als mittlere Verhältniszahl der Auslaufdauer 61,7 und findet für die einzelnen Stunden die in der Tabelle mitgeteilten Abweichungen. Er sagt ferner: „Diese Zusammenstellung zeigt deutlich, daß es den Alten nicht gelungen ist, mit ihren Auslaufuhren die Zeit gleichmäßig zu teilen. Die Stunden, welche diese Uhren in einer und derselben Nacht anzeigten, waren keineswegs gleich, sondern erheblich verschieden, zu Anfang bis zu $^1/_5$ zu lang, in der Mitte einmal richtig und am Ende bis zu $^1/_5$ zu kurz."

Diese Feststellung erscheint zunächst verwunderlich und läßt sich mit dem relativ hohen Stand der astronomischen Kenntnisse der alten Ägypter nicht in Einklang bringen; denn eine einfache Rechnung zeigt, daß eine derartige Auslaufuhr die Mitternacht erst $^3/_4$ Stunden nach ihrem wirklichen Eintritt angegeben hätte, was jedenfalls nicht unbemerkt geblieben wäre. Aus diesem Grunde hat es der Verf. übernommen, eine nochmalige Berechnung unter Verwendung der im Oxyrrhynchos-Papyrus enthaltenen Konstruktionszahlen durchzuführen, eine solche Auslaufuhr nachzubauen und experimentell zu untersuchen. Hierbei ergab sich von selbst die Forderung, daß noch weitere Variablen, welche die Auslaufdauer beeinflussen, berücksichtigt werden müssen, und zwar in erster Linie die Temperatur und deren Einfluß auf die Viskosität des Wassers.

Das Auslaufgefäß (Wasseruhr) wurde mit einem Mantel umgeben, durch welchen die von einem Ultra-Thermostat nach Höppler gelieferte Thermostatenflüssigkeit strömte (Fig. 2). Mittels der in Fig. 3 dargestellten Uhrwerkeinrichtung wurde das Elektrothermometer des Ultrathermostaten so gesteuert, daß ein kontinuierlicher Temperaturabfall von 1,5°/Stunde erzielt wurde.

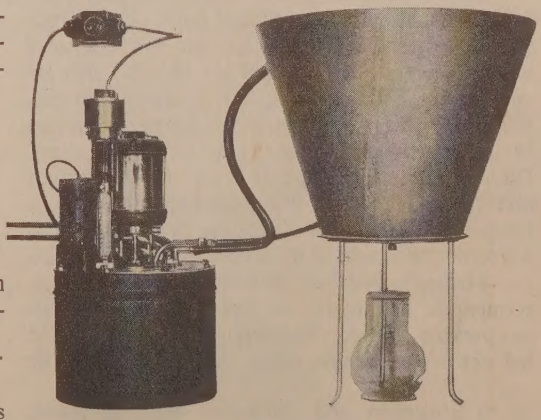


Fig. 2

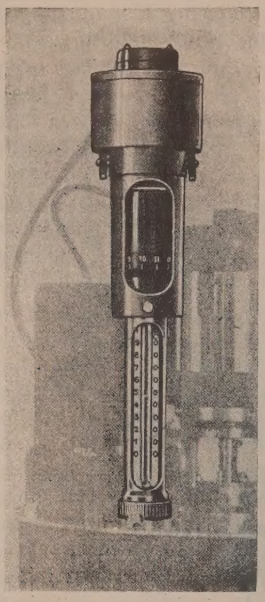


Fig. 3

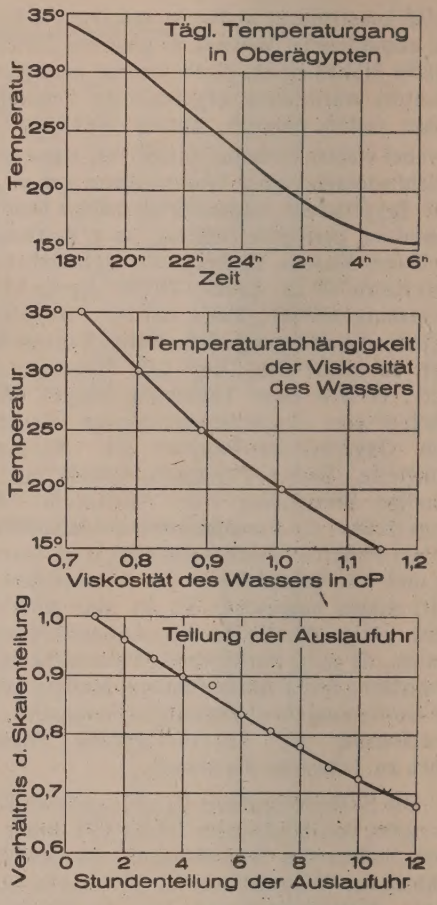


Fig. 4

Der Temperaturgang über Nacht (von 18 bis 6 Uhr) in Oberägypten (Assuan) ist in Fig. 4 (oben) dargestellt. Es sind keinerlei Anhaltspunkte vorhanden, anzunehmen, daß das oberägyptische Klima in früheren Zeiten sich wesentlich von dem heutigen unterschieden hätte. In dem zur Rede stehenden Temperaturintervall von etwa + 16° bis + 34° C ändert sich die Viskosität des Wassers bekanntlich um rund 30 Proz., diese in Fig. 4 (Mitte) mitgeteilten η Werte des Wassers sind eigene Meßergebnisse des Verf. und stimmen mit den Werten anderer Autoren[6]) gut überein.

Geht man nun bei der Berechnung der Verhältniszahlen der Auslaufdauer nicht vom Mittelwert der Gesamtauslaufdauer aus, sondern setzt die für die erste Stunde (18 bis 19 Uhr) sich ergebende Verhältniszahl = 100, so ergibt sich eine kontinuierliche Abnahme dieser Verhältniszahlen für die folgenden Stunden (Tabelle I letzte Spalte). Diese Abnahme beträgt 31 Proz. und entspricht fast genau der durch die Änderung der Außentemperatur bedingten Zunahme der Viskositätswerte des Wassers, d. h. bei höheren Temperaturen werden in gleichen Zeiträumen größere Wassermengen ausfließen als bei niedriger Außentemperatur. Dieser Tatsache hat Amenemhet bei der Konstruktion seiner Auslaufuhr, auf die alle späteren ägyptischen Auslaufuhren zurückzuführen sind, insofern Rechnung getragen, als er

Tabelle I.

Stunde	Abweich. v. Mittel der Auslaufdauer (n. L. Borchardt) Proz.	Verhältniszahl der Auslaufdauer (n. F. Höppler)
1.	+ 20,5	100
2.	+ 16,5	96,6
3.	+ 12	93,0
4.	+ 8	89,7
5.	+ 6	88,5
6.	0	83,2
7.	— 2,5	80,5
8.	— 5,5	78,2
9.	— 10	75,0
10.	— 12	72,9
11.	— 14,5	71,1
12.	— 17	68,6

[6]) Bingham und Jackson, Bur. of Stand. Scient. Pap. Nr. 298 (1917).

seiner Uhr nicht die theoretische Wandneigung von rund 77° gab, sondern eine Neigung von etwa 70° wählte. Der Einfluß der Außentemperatur bzw. deren Abfall über Nacht wird hierdurch weitgehend kompensiert. Die Frage, ob Amenemhet der Viskositätsbegriff im hydrodynamischen Sinne bereits bekannt war, kann man wohl ohne weiteres verneinen, vielmehr dürfte er auf empirisch-experimentellem Wege zu diesen Erkenntnissen gelangt sein. Immerhin sind aber seine praktisch-konstruktiven Schlußfolgerungen insofern erstaunlich, als diese der bisherigen (allerdings ziemlich oberflächlichen) Forschung verborgen geblieben sind. Um so mehr, als über 3000 Jahre später das gleiche Meßprinzip von C. Engler zur Bestimmung der Viskosität von Flüssigkeiten gewissermaßen nacherfunden wurde. Während Amenemhet die Ausflußmenge und Viskosität einer Flüssigkeit als Maß für die Zeit diente, bestimmen beim Engler-Viskosimeter Ausflußmenge und Zeit das Maß der Viskosität (Fig. 1). Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß schon viele Jahrzehnte vor Engler ähnliche Ausflußviskosimeter in der Stoffdruck farben- und Ölindustrie Verwendung gefunden haben[7]).

Die von Amenemhet etwa 1540 v. Chr. angegebene, durch eine Wandneigung von 70° gekennzeichnete Konstruktion läßt sich noch bis zu Auslaufuhren aus spätrömischer Zeit (bis 395 n. Chr.) verfolgen, darnach wurde dieses Meßprinzip durch die (temperaturunabhängigen) Sanduhren abgelöst. Wenig bekannt ist jedoch, daß sogar noch im Jahre 1620 Galilei diese Zeitmeßmethode des Amenemhet bei seinen bekannten Fallversuchen verwendet hat. Er verschloß die Auslauföffnung mit dem Finger, ließ während des Falles der Kugel Wasser ausströmen und schloß die Öffnung wieder am Ende der Fallzeit. Die Menge des ausgeflossenen Wassers war alsdann das Maß für die Zeit. Es lohnt sich, den Versuch mit den Mitteln Galileis zu wiederholen; denn wer auf diese Weise eine brauchbare Messung ausgeführt hat, bedarf dann keiner weiteren Lobpreisung mehr für die Experimentierkunst dieses großen Italieners.

Eine Beachtung des Einflusses der Viskosität auf die Auslaufzeiten der Auslaufuhren finden wir erst im 13. Jahrhundert wieder. Alfonso X., der Weise (König von Kastilien und Leon), konstruierte für seine astronomischen Beobachtungen eine Auslaufuhr mit Quecksilber[8]) als Füllflüssigkeit. Quecksilber ist bekanntlich bedeutend weniger temperaturempfindlich bezüglich der Viskosität[9]), in dem Temperaturintervall von 15 bis 30° ändert sich die Viskosität des Quecksilbers nur um etwa 7 Proz.

Endlich soll noch erwähnt werden, daß bereits vor etwa 5000 Jahren die Sumerer (die ältesten Bewohner des südlichen Babyloniens) den Ausfluß von Wasser aus einem Gefäß (Kubikelle) als Maßeinheit benutzten[10]). Aus einem mit Wasser stets gefüllt erhaltenen Gefäß ließ man durch eine kleine Öffnung im Boden Wasser ausfließen und wog das in der Zeiteinheit (sussu) ausgelaufene Wasser. Das Gewicht desselben war die Gewichtseinheit (mine). So hatten die Sumerer bereits ein absolutes Maßsystem eingeführt: Elle, sussu, mine entsprechen unserem CGS-System, nur daß sie nicht Masse, sondern Gewicht als Einheit annehmen und letzteres nicht auf die Volumeneinheit, sondern die Zeiteinheit aufbauten.

Zusammenfassung.

Auf Grund vorhandener ägyptologischer Forschungsergebnisse über Auslaufuhren wurde Amenemhet (geb. 1565 v. Chr.) als der vorläufig erste, namentlich nachweisbare Physiker der Alten Welt erkannt, der bei der Konstruktion von Auslaufuhren bereits die Viskositäts-Temperaturfunktion des Wassers berücksichtigte.

[7]) Dollfus, Bull. Soc. Ind. de Mulhouse **21**, 14, ferner G. Schübler, Erdmanns J. prakt. Chem. **2**, 349 (1828).

[8]) Don Manuel Rico y Sibonas, Libros del saber de Astronomica del Rey D. Alfonso X de Castilia, Bd. 4, 65—76 (Madrid 1863/67).

[9]) A. Schmidt, Diss. (Leipzig 1933).

[10]) Vgl. hierzu Bilfinger, Antike Stundenangaben (Stuttgart 1888).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

Die Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern, welche aus einer einzigen Komponente bestehen. — Ein Beitrag zur Aufklärung der Prozesse der Metall-Keramik und Oxyd-Keramik.

III. Zusammenfassende Mitteilung über den Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind.

Von Gustav F. Hüttig (Prag). (Eingegangen am 23. Oktober 1941)

2. Teil.[1])

Die experimentellen Feststellungen über den Frittungsverlauf.

Übersicht.

C. Die empirischen Feststellungen über den Frittungsverlauf in Pulvern, bestehend aus:

8. Kupfer. — 9. Eisen. — 10. Zinn. — 11. Blei. — 12. Gold. — 13. Nickel. — 14. Molybdän. — 15. Wolfram. — 16. Eisen(III)-oxyd. — 17. α-Aluminiumoxyd. — 18. Zinkoxyd. — 19. Berylliumoxyd. — 20. Kupfer(II)-oxyd. — 21. Eisen(II, III)-oxyd. — 22. Aluminium. — 23. Natriumchlorid. — 24. Organische Stoffe und Glas.

8. Kupfer.

Die zur Kenntnis des Ablaufes von Frittungsvorgängen aufschlußreichsten Beobachtungen sind in der folgenden Fig. 2 bildlich dargestellt. Es sind dort Angaben, die der Literatur entnommen sind, mit noch unveröffentlichten Ergebnissen zu einer dem unmittelbaren Vergleich förderlichen Übersicht vereinigt. Allen Feldern der Fig. 2 gemeinsam ist die Abszissenachse. Auf dieser ist die Temperatur t_1, das ist jene Temperatur, auf welcher das Ausgangspulver vorerhitzt wurde, in Graden Celsius aufgetragen. Auf der Abszissenachse sind überdies die zu t_1 gehörigen Werte ($= \alpha$) in dem Maßstabe der homologen Temperaturzählung verzeichnet. Es bedeutet α die Temperatur eines Stoffes ausgedrückt als Bruchteil seiner absoluten Schmelztemperatur ($= T_F$); es ist somit $\alpha = (t_1 + 273) : T_F$. Auf den Ordinaten sind die Werte für die beobachteten Eigenschaften aufgetragen. Eine jede Kurve bezieht sich auf eine bestimmte Eigenschaft, so z. B. die Kurve g auf die katalytische Wirkung gegenüber dem H_2O_2-Zerfall. Der Maßstab für die verschiedenen Eigenschaften ist übereinstimmend so gewählt, daß innerhalb des beobachteten Bereiches der Vorerhitzungstemperaturen die Ordinate, welche dem größten Wert einer jeden Eigenschaft zukommt, stets durch die gleiche Ordinatenlänge abgebildet wird, wohingegen die Länge der Ordinate, die dem beobachteten kleinsten Wert zukommt, überall gleich Null gesetzt ist. Meistens wurden die beobachteten Eigenschaften so definiert, daß mit steigender Vorerhitzungstemperatur die Tendenz zu einem Absinken ihrer Werte vorlag, die bildliche Darstellung in Fig. 2 also einen Abfall der Kurve in der Richtung von links nach rechts ergab. Bei Eigenschaften, die derart definiert sind, daß sie nach obigem Darstellungsprinzip von links nach rechts ansteigend verlaufen wären, wurde zwar auch das gleiche Prinzip gewahrt, die Ordinatenlängen wurden jedoch nicht mehr von unten nach oben, sondern in umgekehrter Richtung aufgetragen. In der Darstellung der Fig. 2 (und in analoger Weise derjenigen der Fig. 3 und anderen) ist in der Größe der Neigung, welche die Kurve (Tangente) jeweils gegen die Abszisse hat, ein für alle Eigenschaften gleiches Maß über die relative Veränderung der betreffenden Eigenschaft in dem betrachteten Temperaturgebiet gegeben. Voraussetzung für die Zulässigkeit eines derartigen quantitativen Vergleiches ist es, daß sich die bildliche Darstellung der verschiedenen Eigenschaften stets auf Beobachtungen innerhalb der gleichen Grenzen der Vorerhitzungstemperatur t_1 gründet. Dies ist in der Fig. 2 bei denjenigen Kurven immer der Fall, die in dem gleichen Feld abgebildet sind, also z. B. bei den Kurven a, b, c und d. Die innerhalb des gleichen Feldes vereinigten Kurven beziehen sich auch stets auf das gleiche Ausgangsmaterial, und auch die übrigen Umstände bei der Vorerhitzung sind so, daß ein Vergleich der Ergebnisse untereinander weitgehend zulässig ist.

Die in der Fig. 2 durch die Kurven a bis k wiedergegebenen Beobachtungen sind in meinem Institut im Rahmen einer größeren Gemeinschaftsarbeit erhalten worden. Das Ausgangsmaterial war hier immer das elektrolytisch dargestellte Kupferpulver FFL, das uns von der Deutschen Pulvermetallurgischen Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M., überlassen wurde. Der Durchmesser der einzelnen Partikelchen lag in der Größenordnung von 10 μ.

[1]) 1. Teil: „Zur Systematik und Thermodynamik der Frittungsvorgänge", Kolloid-Z. **97**, 281 (1941).

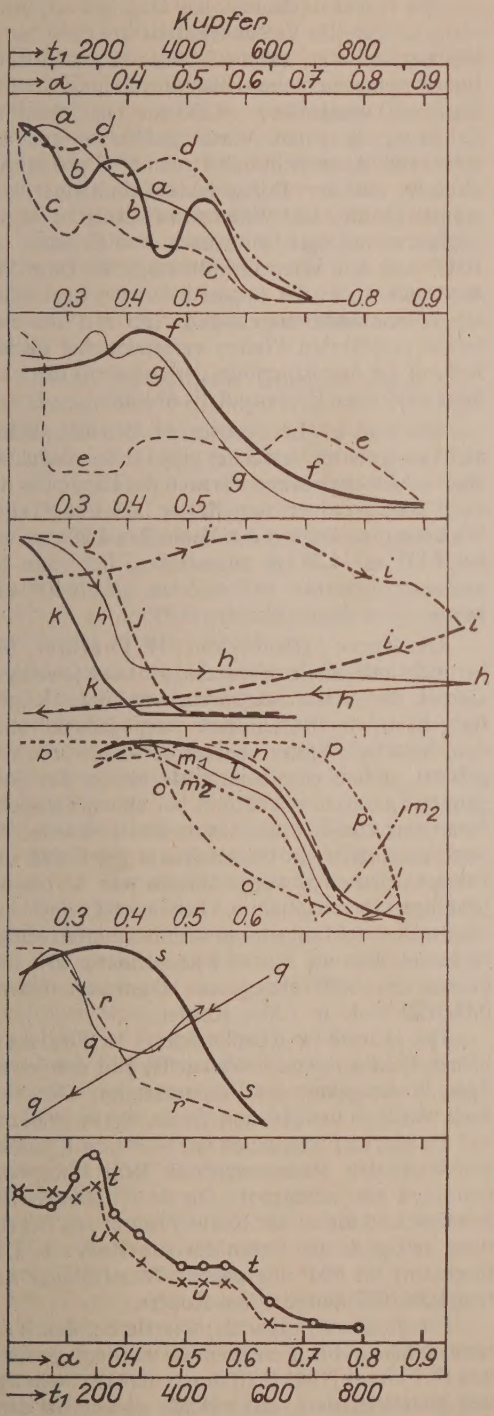


Fig. 2

Die den Kurven *a* bis *g* zugrunde liegenden Beobachtungen sind bereits ausführlich beschrieben und besprochen worden [Hüttig, Bittner, Fehser, Hannawald, Heinz, Hennig, Herrmann, Hnevkovsky und Pecher, 1941 (12)]. Das Ausgangspräparat wurde immer in einem Wasserstoffstrom in der Dauer von 2 Stunden auf der Temperatur t_1 gehalten und die Untersuchung nach dem Abkühlen bei konstanter Zimmertemperatur vorgenommen.

Die Kurve *a* (Beobachter: E. Herrmann) gibt die elektromotorischen Kräfte (= *E*) an,

Fig. 2. Versuche aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie, Prag, mit nicht gepreßtem Elektrolyt-Kupfer-Pulver „FFL".

Kurve *a*: Elektromotorische Kräfte (Herrmann).
b: Lösbarkeiten in Salpetersäure (Hannawald).
c: Adsorptionsvermögen gegenüber Methanoldampf bei dem Gleichgewichtsdruck = *p* = 5 mm (Bittner).
d: Volumen der Kapillaren, deren Durchmesser zwischen $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ und $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen (Bittner).
e: Im Vakuum-Pyknometer bestimmtes Atomvolumen (Pecher).
f: Schüttvolumen (Pecher).
g: Katalytische Wirkung gegenüber dem H_2O_2-Zerfall (Heinz).
h: Spezifischer elektrischer Widerstand (Bludau).
i: Volumen von 1 g des geschütteten Pulvers (Bludau).
j: Gehalt an gasförmigen Bestandteilen (Theimer).
k: Gehalt an Feuchtigkeit (Theimer).

Versuche von Sauerwald und Mitarbeitern an mit 2000 at gepreßten Kupfer-Körpern.

Kurve *l*: Dichte, Ordinaten von oben nach unten aufgetragen (Sauerwald und Kubik).
m_1: Festigkeit, Ordinaten von oben nach unten aufgetragen (Sauerwald und Kubik).
m_2: Dasselbe (Sauerwald und Jaenichen).
n: Härte, Ordinate von oben nach unten aufgetragen (Sauerwald und Kubik).
o: Elektrischer Widerstand (Sauerwald und Kubik).
p: Korngröße, auf Ordinate mittlerer scheinbarer Korndurchmesser von oben nach unten aufgetragen (Sauerwald).

Versuche von Trzebiatowski an mit 6000 at gepreßten Kupfer-Körpern.

Kurve *q*: Elektrischer Widerstand bei steigender und fallender Temperatur.
r: Dichte auf Ordinate von oben nach unten aufgetragen.
s: Härte.

Versuche von J. Hampel.

Kurve *t*: Adsorptionsvermögen gegenüber Kongorot, Vorerhitzungsdauer $^1/_2$ Stunde.
u: Dasselbe, Vorerhitzungsdauer 4 Stunden.

welche die Präparate gegen das gleiche auf 900° C vorerhitzte Kupferpulver bei 25° (= T) nach Einstellung auf konstante Werte zeigten. Eine weitere Versuchsreihe wurde bei 40° ausgeführt. Aus diesen beiden Werten wurde der Gehalt an gesamter und freier Energie in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur errechnet.

Die Kurve *b* (Beobachter: H. Hannawald) gibt die Menge Kupfer an, die in Lösung geht, wenn 0,5 g des Präparates mit 50 ccm einer n/50 Salpetersäure in der Dauer von 30 Minuten bei 40° geschüttelt wird. Dieselben Versuche wurden auch bei 30° ausgeführt. Aus den beiden Versuchsreihen wurden die Konstanten q und B der Arrheniusschen Gleichung berechnet.

Die Kurve *c* (Beobachter: Ch. Bittner) gibt die Anzahl Mole Methanol an, welche bei 20° und einem Gleichgewichtsdruck des Methanoldampfes von $p = 5$ mm von 1 g-Atom Kupfer adsorbiert werden. Von jedem Präparat wurde etwa in dem Gebiete $p = 0{,}5$ bis 78 mm eine vollständige Sorptionsisotherme aufgenommen und aus den Ergebnissen in den niederen Druckgebieten wurden die konstanten $\varkappa$ und K der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme und aus den Ergebnissen in den höheren Druckgebieten die Volumina der Kapillaren mit einem Durchmesser innerhalb bestimmter Intervalle berechnet.

Die Kurve *d* (Beobachter: Ch. Bittner) gibt das Volumen der Kapillaren an, deren Durchmesser in dem Intervall $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ und $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen. Die Aufteilung dieses Volumens auf enger zusammenliegende Durchmesserintervalle ist schon früher mitgeteilt worden [Hüttig, 1941, Fig. 1 (13)].

Die Kurve *e* (Beobachter: J. Pecher) gibt das im Vakuumpyknometer bei 25° bestimmte Atomvolumen an.

Die Kurve *f* (Beobachter: J. Pecher) gibt das Schüttvolumen an, d. h. die Anzahl ccm, welche 1 g/Atom des lose geschütteten und geschüttelten Kupferpulvers einnimmt.

Die Kurve *g* (Beobachter: W. Heinz) gibt an, welche Mengen H_2O_2 unter bestimmten Verhältnissen von dem Kupfer bei 32,5° im Verlaufe von 30 Minuten zersetzt werden. Die gleichen Versuche wurden auch bei 25° ausgeführt. Aus den beiden Versuchsreihen wurden die Konstanten q und B der Arrhenius schen Gleichung errechnet.

Die Kurve *h* bis *k* wurde so erhalten, daß die Temperatur des Ausgangsmaterials allmählich gesteigert wurde und die Beobachtungen bei der jeweils erreichten Temperatur ausgeführt wurden.

Die Kurve *h* (Beobachter: H. Bludau, bisher nicht mitgeteilte Versuche) stellt die elektrischen Widerstände dar, welche 2,60 g des geschütteten Pulvers innerhalb eines Glasrohres von gleichbleibendem Querschnitt (= 0,393 qcm) hat, wenn die Erhitzung in einem Wasserstoffstrom und mit einer Anheizgeschwindigkeit von 6° C pro Minute erfolgte. Auf dem Pulver lastete ein kleiner, konstanter Druck. Der Widerstand betrug zu Beginn des Versuches 0,41 Ohm, nach dem Erhitzen auf 1040° und dem Wiedererkalten 0,00060 Ohm. Auf der Ordinate ist der Logarithmus der beobachteten Widerstände aufgetragen. Der mit den nach rechts gerichteten Pfeilen versehene Ast bezieht sich auf die Anheizperiode, derjenige mit den nach links weisenden Pfeilen auf die Abkühlungsperiode.

Die Kurve *i* (Beobachter: H. Bludau, bisher nicht mitgeteilte Versuche) gibt für den durch die Kurve *h* beschriebenen Versuch die Länge des mit dem Kupferpulver angefüllten Glasrohr-Teiles. Sie betrug zu Beginn des Versuches 4,20 cm, war bei 630° auf 4,35 cm angestiegen, fiel dann bei weiterem Erhitzen auf 4,05 cm bei 1040° und betrug nach dem Abkühlen 3,75 cm.

Die Kurve *j* (Beobachter: H. Theimer, bisher nicht mitgeteilte Versuche) gibt den jeweiligen Gehalt der verflüchtigbaren, von dem Kupfer festgehaltenen Bestandteile an, jedoch ohne den Gehalt an Wasser. Dieser Versuch wurde ausgeführt, indem eine bestimmte Menge des Ausgangspräparates im Vakuum bei einem Temperaturanstieg von 2,7° pro Minute erhitzt wurde. An dem Manometer, in dessen Raum ein Gefäß mit Phosphorpentoxyd angeschlossen war, wurde die jeweilige Druckzunahme beobachtet und aus diesen Beobachtungen und dem bekannten Manometervolumen die Kurve *j* konstruiert. Die insgesamt bis 690° abgegebene Gasmenge betrug 0,000729 Mole je 1 Mol Kupfer.

Die Kurve *k* (Beobachter: H. Theimer, bisher nicht mitgeteilte Versuche) gibt den jeweiligen Wassergehalt des Präparates an. Der Versuch wurde in der gleichen Weise, wie er in bezug auf die Kurve *j* angegeben ist, wiederholt, jedoch wurde in den Manometerraum kein Phosphorpentoxyd eingeschlossen. Die so erhaltenen Ergebnisse und die zu der Kurve *j* führenden Ergebnisse zeitigten die Daten für die Kurve *k*. Die insgesamt bis 690° abgegebene Wassermenge betrug 0,001037 Mol je 1 Mol Kupfer.

Die gleichen Präparate, wie sie bei den Versuchsreihen *a* bis *g* verwendet wurden, wurden von R. Fehser [1941 (12)] durch die Geschwindigkeit charakterisiert, mit welcher sie sich bei dem Vorgang $Cu + 2\,Ag^+ \rightarrow Cu^{++} + 2\,Ag$ umsetzen.

Für die gleichen Präparatreihen ergaben ferner die Beobachtungen, daß die Wirkung der Adhäsionskräfte bei 350° merklich wird und daß etwa ab 500° ein Zusammenbacken erfolgt, dessen Festigkeit mit steigender Temperatur rasch zunimmt. Bei dieser Temperatur kann auch im Röntgenogramm ein bis dahin nicht beobachtbarer Laue-Effekt festgestellt werden (Hnevkovsky 1941). Bei den bei allmählich ansteigender Temperatur im Vakuum angestellten mikroskopischen Beobachtungen wurde die erste Veränderung in der Korngröße erst bei etwa 650° beobachtet (Hennig 1941 und bisher nicht mitgeteilte Versuche).

Andere systematische Untersuchungen über den Verlauf von Frittungsvorgängen in ungepreßten Metallpulvern, sind kaum in der Literatur vorhanden. Hingegen sind Körper aus gepreßten Kupferpulvern in ausgedehnter Weise von Sauerwald und Mitarbeitern, sowie von Trzebiatowski zur Untersuchung herangezogen worden. In der Fig. 2 sind in den Kurven *l* bis *s* die Ergebnisse dargestellt, welche von den genannten Forschern an Präparaten mit möglichst geringer Vorpressung erhalten wurden.

Die Kurven *l* bis *p* wurden von Sauerwald und Kubik (6) an Kupferpulvern erhalten, welche aus pulverförmigem Kupfer(I)-oxyd durch Reduktion mit Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur hergestellt wurden. Hierauf wurde das Kupferpulver mit 2000 at zu Pastillen gepreßt und diese während einer halben Stunde auf der Temperatur t_1 gehalten. Nach dem Abkühlen wurden die Messungen vorgenommen.

Die Kurve *l* stellt die im Pyknometer beobachteten Dichten dar, wobei die auf der Ordinatenachse angegebenen Dichten im Sinn der von uns befolgten Regel (vgl. oben) von oben nach unten aufgetragen sind.

Die Kurve m_1 gibt die Zerreißfestigkeit an, wobei auch hier die Größe der Zerreißfestigkeit auf der Ordinate von oben nach unten aufgetragen ist. Zum Vergleich sind als Kurve m_2 die von Sauerwald und Jaenichen (5) (Fig. 1, Kurve 1) an einem bei 1500 at vorgepreßten Kupferpulver beobachteten Werte eingetragen.

Die Kurve *n* gibt die Brinellhärten an, wobei gleichfalls wieder die längere Ordinate der geringeren Härte entspricht.

Die Kurve *o* stellt den elektrischen Widerstand dar, welcher unter starker aber konstanter Anpressung der Kontakte an den Versuchskörper gewonnen wurde.

Der Charakter der Kurven *l* bis *o* wandelt sich beträchtlich, wenn die Beobachtungen statt an Körpern mit 2000 at an solchen mit 5000 at Vorpreßdruck angestellt werden.

Bei der Kurve *p* [Beobachter: Sauerwald (3)] ist auf der Ordinate von oben nach unten die im Mikroskop festgestellte Korngröße aufgetragen. Auch hier beträgt die Dauer der Vorerhitzung auf die Temperatur t_1 eine halbe Stunde. Man sieht, daß im Mikroskop eine Veränderung der Korngröße erst etwa oberhalb 650° in Erscheinung tritt. Sauerwald gibt an, daß diese Temperatur unabhängig von dem bei der Herstellung der Probe angewendeten Preßdruck ist.

Für die Aufklärung der Elementarvorgänge („Ur-Reaktionen") sind ferner wichtig die folgenden Versuchsergebnisse von Sauerwald und Holub (7): Ein definiertes Kupferoxyd wurde mit Magnesiumoxyd gemischt, dann reduziert und schließlich etwa 50° oberhalb des Schmelzpunktes des Kupfers gehalten. Das Magnesiumoxyd, welches gewissermaßen als Schutzkolloid eine Vereinigung der kleinen Kupferteilchen verhinderte, wurde durch Schlämmen und Weglösen entfernt. Das zurückbleibende Kupferpulver bestand aus kugelförmigen Gebilden mit Durchmessern zwischen $7 \cdot 10^{-3}$ und $14 \cdot 10^{-3}$ cm. Jedes Kügelchen bestand aus einem Einkristall oder sehr wenigen großen Kristallen, von denen auf Grund der Herstellungsart angenommen werden konnte, daß sie möglichst weitgehend frei von Fremdbestandteilen, Gitterbaufehlern, Verspannungen und Unregelmäßigkeiten jeder Art sind. An einem solchen Pulver konnte ein Kristallwachstum von einem zu dem anderen Kristall bei 900°, jedoch nicht bei 500° beobachtet werden. Es erfolgt wahrscheinlich nicht über eine Keimbildung, sondern als Korngrenzverschiebung. Die Neigung zur Sammelkristallisation ist bei diesem Präparat auffallend gering.

Sauerwald hat auch umfangreiche Versuche über den Einfluß des der Hitzebehandlung vorangehenden Preßdruckes ausgeführt [Sauerwald und Jaenichen (4, 5), Sauerwald (1)] und den Einfluß der Deformation (Walzen) ohne und nach vorheriger Kornvergrößerung untersucht [Sauerwald (2)].

Die Kurve *q* [Beobachter Trzebiatowski [(8), S. 91] veranschaulicht die elektrischen Widerstände eines bei 6000 at vorgepreßten Kupferpulvers im Verlaufe seines Erhitzens (Kurvenast mit nach rechts gerichtetem Pfeil) und Wiederabkühlens (geradliniger Kurvenast mit nach links gerichtetem Pfeil). Das Kupferpulver wurde durch thermischen Zerfall von Kupferoxalat im Wasserstoffstrom gewonnen und bestand aus Partikelchen vom Durchmesser von

$0{,}3 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ cm. Die Erhitzung und Abkühlung, in deren Verlauf die Widerstände gemessen wurden, erfolgte im Wasserstoffstrom mit einer Temperaturänderung von 250° bis 300° pro Stunde.

Den Kurven *r* und *s* liegen gleichfalls Versuche von Trzebiatowski [(8) S. 79] zugrunde; sie sind an den gleichen, unter 6000 at hergestellten Kupferpreßlingen gewonnen, wie dies vorangehend bei der Kurve *q* angegeben ist. Abweichend hiervon erfolgte jedoch die Erhitzung auf eine bestimmte Temperatur t_1 in der Dauer von 1 Stunde im Hochvakuum und die Untersuchungen wurden nach dem Abkühlen bei Zimmertemperatur vorgenommen.

Die Kurve *r* gibt die pyknometrisch bestimmten Dichten wieder, wobei die die Dichtewerte kennzeichnenden Ordinatenlängen von oben nach unten aufgetragen sind und

die Kurve *s* stellt den Verlauf der Brinellhärten (Kugeldruckprobe) dar.

Mit steigendem Preßdruck tritt im Röntgenogramm ein Verschwinden der van Arkel'schen Aufspaltung sowie eine Verbreiterung der Interferenzlinien und eine Zunahme der diffusen Streustrahlung ein. Weitere Versuche [Trzebiatowski (10)] betreffen das Warmpressen an hochdispersen Kupferpulvern.

Die Kurven *t* und *u* geben die von J. Hampel beobachteten Werte des Adsorptionsvermögens gegenüber gelöstem Kongorot wieder, wobei sich die Kurve *t* auf eine Vorerhitzungsdauer von $\tau = {}^1/_2$ Stunde, die Kurve *u* auf eine solche von $\tau = 4$ Stunden bezieht. Ausgangspräparat und Herstellung der Präparatenreihe waren die gleichen, wie in bezug auf die Kurven *a* bis *k*. Außer mit Kongorot wurden Versuchsreihen mit grundsätzlich den gleichen Ergebnissen mit Eosin, Methylenblau und Rhodamin, jedesmal mit $\tau = {}^1/_2$, 2 und 4 Stunden durchgeführt. Die Mitteilung dieser Ergebnisse in der Zeitschrift für Elektrochemie steht bevor. Auch J. Pecher hat mit ähnlichen Ergebnissen Orientierungsversuche in der gleichen Richtung vorgenommen.

Bezüglich der Herstellung von Gegenständen aus Kupferpulvern vgl. Goetzel (11).

Schrifttum zu Abschnitt 8.

1. 22. III. 861 F. Sauerwald, Z. anorg. allg. Chem. **122**, 277 (1922).
2. 23. III. 607 F. Sauerwald, Z. Elektrochem. **29**, 79 (1923).
3. 24. I. 2303 F. Sauerwald, Z. Metallkunde **16**, 41 (1924).
4. 24. II. 237 F. Sauerwald und E. Jaenichen, Z. Elektrochem. **30**, 175 (1924).
5. 25. I. 1474 F. Sauerwald und E. Jaenichen, Z. Elektrochem. **31**, 18 (1925).
6. 32. I. 1427 F. Sauerwald und S. Kubik, Z. Elektrochem. **38**, 33 (1932).
7. 33. II. 3084 F. Sauerwald und L. Holub, Z. Elektrochem. **39**, 750 (1933).
8. 34. I. 2878 W. Trzebiatowski, Z. physik. Chem., Abt. B **24**, 75 (1934).
9. 34. I. 2898 W. Trzebiatowski, Z. physik. Chem., Abt. B **24**, 87 (1934).
10. 35. I. 851 W. Trzebiatowski, Z. physik. Chem., Abt. A **169**, 91 (1934).
11. 41. I. 1350 C. G. Goetzel, Metals and Alloys **12**, 30, 154 (1940).
12. 1941 G. F. Hüttig, Ch. Bittner. R. Fehser, H. Hannawald, W. Heinz, W. Hennig, E. Herrmann, O. Hnevkovsky und J. Pecher, 124. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 221 (1941).
13. 1941 G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **96**, 227 (1941).

9. Eisen.

Nach den gleichen Regeln, wie sie für die Fig. 2 eingehalten wurden, sind in der Fig. 3 die an pulverförmigem Eisen angestellten Beobachtungen eingetragen.

Die in der Fig. 3 durch die Kurven *a* bis *q* wiedergegebenen Beobachtungen sind in meinem Institut im Rahmen einer von mir geleiteten Gemeinschaftsarbeit erhalten worden und hier erstmalig mitgeteilt. Das Ausgangsmaterial war hier immer das elektrolytisch hergestellte Eisenpulver „RE", für dessen Überlassung wir der Deutschen Pulvermetallurgischen Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M., zu Dank verpflichtet sind. Die Durchschnittsanalyse gibt die folgenden Werte an: Gesamt-Fe: 99,22 Proz., metallisches Fe: 97,25 Proz., Pb: 0,0026 Proz., Cu: 0,0016 Proz., Ni: 0,0023 Proz., Mn: 0,024 Proz., Cr: 0,0004 Proz., SiO_2: 0,004 Proz., Sulfid-S: 0,0005 Proz., P: 0,003 Proz., CaO: 0,028 Proz., C: 0,082 Proz., N: 0,024 Proz. — Bei der Siebanalyse gingen durch ein Sieb von 16900 Maschen/qcm 80,2 Proz. und die restlichen 19,8 Proz. durch ein Sieb mit 10000 Maschen/qcm. Das mikroskopische Bild bei 200facher Vergrößerung aufgenommen ist in Fig. 4 wiedergegeben (Beobachter: Hennig).

Das Ausgangsmaterial wurde immer in einem weitgehend gereinigten Wasserstoffstrom in der Dauer von 2 Stunden auf der Temperatur t_1 gehalten, so wie es in bezug auf das Kupfer schon früher [Hüttig und Mitarbeiter, 124. Mitteilung, 1941, S. 224 (15)] beschrieben ist. Die Untersuchung wurde nach dem Abkühlen bei konstanter Zimmertemperatur vorgenommen.

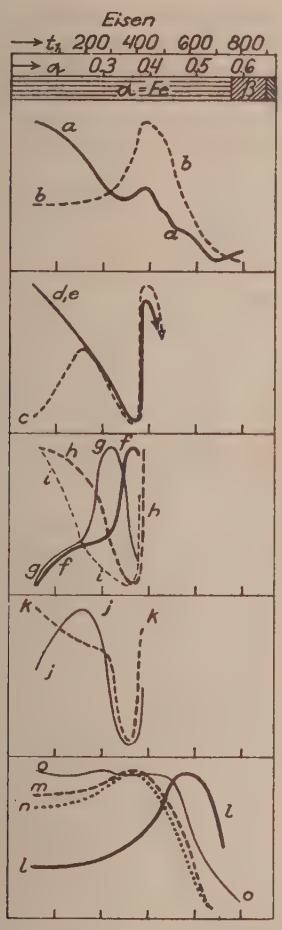


Fig. 3. Erstmalig mitgeteilte Versuche aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie, Prag, mit Elektrolyt-Eisen-Pulver „RE".

Kurve *a*: Im Vakuum-Pyknometer bestimmtes Atomvolumen (Pecher).

b: Schüttvolumen (Pecher).

c: Adsorptionsvermögen gegenüber Methanoldampf bei dem Gleichgewichtsdruck $p = 3$ mm (Bittner).

d: Dasselbe bei $p = 15$ mm (Bittner).

e: Dasselbe bei $p = 50$ mm (Bittner).

f: Qualität der besser adsorbierenden Stellen (Bittner).

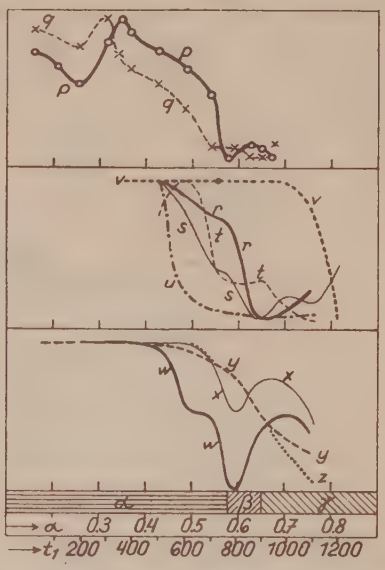
g: Qualität der schlechter adsorbierenden Stellen (Bittner).

h: Quantität der besser adsorbierenden Stellen (Bittner).

i: Quantität der schlechter adsorbierenden Stellen (Bittner).

j: Volumen der Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 3,5 und 4,5 · 10^{-7} cm liegen (Bittner).

Fortsetzung von Fig. 3.



k: Volumen der Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 1,5 und 2,5 · 10^{-7} cm liegen (Bittner).

l: Katalytische Wirkung gegenüber dem H_2O_2-Zerfall (Heinz).

m: Temperatur-Inkremente des katalysierten H_2O_2-Zerfalles (Heinz).

n: Integrations-Konstanten der Arrheniusschen Gleichung in Anwendung auf den katalysierten H_2O_2-Zerfall (Heinz).

o: Geschwindigkeit der Silberabscheidung aus einer $AgNO_3$-Lösung (Fehser).

p: Geschwindigkeit des Rostens (Arnestad).

q: Geschwindigkeit der Auflösung in wässeriger $FeCl_3$-Lösung (Arnestad).

Versuche von Sauerwald und Mitarbeitern mit gepreßten Eisenpulvern.

Kurve *r*: Dichte, Ordinaten von oben nach unten aufgetragen (Sauerwald und Kubik).

s: Festigkeit, Ordinaten von oben nach unten aufgetragen (Sauerwald und Kubik).

t: Härte (Sauerwald und Kubik).

u: Elektrischer Widerstand (Sauerwald und Kubik).

v: Korngröße, auf Ordinate mittlerer scheinbarer Korndurchmesser von oben nach unten aufgegetragen (Sauerwald).

Versuche von Schlecht, Schubardt und Duftschmid.

Kurven *w* und *x*: Dichten, Ordinaten von oben nach unten aufgetragen.

y und *z*: Korngrößen, auf der Ordinate mittlerer scheinbarer Korndurchmesser von oben nach unten aufgetragen.

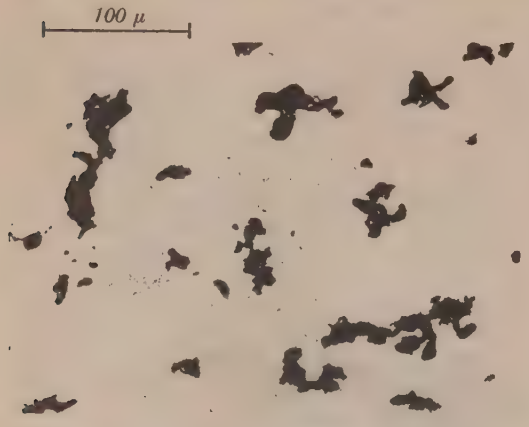


Fig. 4. Elektrolytisch hergestelltes Eisenpulver bei 200facher Vergrößerung.

Die Kurven *a* bis *o* wurden an den identischen Präparaten zu gleicher Zeit gemessen. Die diese Kurven festlegenden Punkte wurden meist an Präparaten mit der Vorerhitzungstemperatur $t_1 = 20^0$, 200^0, 300^0, 400^0, 500^0, 600^0, 700^0 und 800^0 erhalten. In einzelnen Fällen wurden auch Präparate mit $t_1 = 425^0$, 550^0 und 900^0 untersucht.

Die Kurve *a* (Beobachter: J. Pecher, hier erstmalig mitgeteilt) stellt die im Vakuum-Pyknometer bestimmten Atom-Volumina dar. Der höchste beobachtete Wert ist 7,42, der niedrigste 7,12. Die Ausführung der Versuche ist die gleiche wie bei der Kurve *e* der Fig. 1.

Die Kurve *b* (Beobachter: J. Pecher, hier erstmalig mitgeteilt) gibt das Schüttvolumen an, d. h. die Anzahl ccm, welche ein g/Atom des lose geschütteten und geschüttelten Eisenpulvers einnimmt. Der höchste beobachtete Wert (das Maximum bei $t_1 = 425^0$) ist 17,95, der niedrigste Wert (bei $t_1 = 800^0$) ist 10,09. Die Ausführung der Versuche ist die gleiche wie bei Kurve *f* der Fig. 2.

Die folgenden Kurven *c* bis *k* betreffen Beobachtungen und Rechenwerte, denen die experimentelle Bestimmung von Adsorptions-Isothermen (vgl. Tabelle II) bei der Beobachtungstemperatur $t_2 = 20{,}0^0$ zugrunde liegen. Das Sorptiv war Methanoldampf. Die Versuchsanordnung und die Ermittlung der Rechenwerte ist bereits früher beschrieben worden [Hüttig und Mitarbeiter (15) 124. Mitteilung 1941, S. 237 und das daselbst zitierte Schrifttum].

Die bisher nicht mitgeteilten, von Ch. Bittner an dem Eisen gewonnenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle II aufgenommen. Die erste Kolonne gibt den Gleichgewichtsdruck ($= p$) an. Jede weitere Kolonne zeigt an, wieviel

Tabelle II. Die bei 20^0 bei dem Gleichgewichtsdruck p von 1 g/Atom Eisen mit der Vorerhitzung t_1 adsorbierte Anzahl Millimole Methanol.

p (mm)	$t_1 =$ 20°	200°	300°	400°	425°
1	0,60	1,40	1,02	0,87	2,20
2	0,85	1,80	1,23	0,93	2,68
3	1,12	2,03	1,39	0,98	2,90
4	1,36	2,18	1,50	1,02	3,04
5	1,60	2,30	1,57	1,07	3,14
10	3,30	2,60	1,79	1,19	3,38
15	3,92	2,74	1,85	1,27	3,60
20	4,21	2,83	1,88	1,29	3,82
25	4,45	2,91	1,91	1,30	4,03
30	4,64	3,05	1,99	1,31	4,18
40	4,92	3,28	2,24	1,34	4,41
50	5,18	3,49	2,40	1,39	4,70
60	5,57	4,04	2,70	1,45	5,07
70	6,10	4,90	3,14	1,60	5,57
75	6,89	5,42	3,54	1,78	5,94

Millimole Methanol ($= n$) bei dem Gleichgewichtsdruck p von 1 g/Atom Eisen, welches auf die an der Spitze jeder Kolonne angegebene Temperatur t_1 vorerhitzt wurde, adsorbiert wurden.

Bei einer Vorerhitzung über 425^0 hinaus fällt das Sorptionsvermögen sehr rasch ab. Wie überall in dieser Mitteilung bezieht sich das mit $t_1 = 20^0$ gekennzeichnete Präparat auf das gar nicht im Wasserstoffstrom behandelte Ausgangsmaterial.

Die Kurven *c*, *d* und *e* (Beobachter: Ch. Bittner, vgl. Tabelle II) geben die Anzahl Millimole Methanol ($= n$) an, welche bei 20^0 und einem Gleichgewichtsdruck des Methanoldampfes $= p$ von 1 g/Atom Eisen adsorbiert werden. Für die Kurve *c* ist $p = 3$ mm und n bewegt sich zwischen den Grenzen 2,90 (bei $t_1 = 425^0$) und 0,98 (bei $t_1 = 400^0$), für die Kurve *d* ist $p = 15$ mm und n liegt innerhalb der Grenzen 3,92 und 1,27; der untere Wendepunkt liegt bei 400^0, der obere bei 425^0; für die mit letzterer gleichlaufende Kurve *e* ist $p = 50$ mm und n innerhalb der Grenzen 5,18 und 1,39 liegend.

Die Kurven *f* bis *i* stellen Rechenwerte dar, welche auf Grund der Langmuir'schen Gleichung aus den Adsorptions-Isothermen gewonnen wurden [die nähere Beschreibung dieses Verfahrens und das auch hier verwendete Maßsystem vgl. Hüttig und Mitarbeiter (15) 124. Mitteilung 1941, S. 239]. Auch hier gibt die Analyse nach Langmuir die Anwesenheit zweier Arten von adsorbierenden Stellen an. Wir neigen jedoch zu der Ansicht, daß dieses bisher bei sehr verschiedenartigen Adsorbentien immer wieder beobachtete Ergebnis so zu deuten ist, daß die als „schlechter adsorbierend" zu bezeichnenden Stellen identisch mit den besser adsorbierenden Stellen sind,

nur daß bei jenen infolge einer bereits erfolgten Adsorption einer monomolekularen Schicht eine Schwächung in der adsorbierenden Wirkung auf eine zweite anzulagernde Schicht eingetreten ist und sie dadurch als eine zweite Art — nämlich als „schlechter adsorbierende" Stellen in Erscheinung treten.

Die Kurve *f* stellt die Qualität der besser adsorbierenden Stellen (= K_1) dar; ihre Werte liegen in den Grenzen $K_1 = 2{,}22$ bis 0,165; das Maximum liegt bei 400°.

Die Kurve *g* stellt die Qualität der schlechter adsorbierenden Stellen (= K_2) dar; ihre Werte liegen in den Grenzen 1,33 bis 0,139; das Maximum liegt bei 300°.

Die Kurve *h* gibt ein Maß für die Anzahl der besser adsorbierenden Stellen (= $\varkappa$) an; ihre Werte liegen in den Grenzen 0,00338 bis 0,00113. Das Minimum liegt bei 400°.

Die Kurve *i* gibt ein Maß für die Anzahl der schlechter adsorbierenden Stellen (= $\varkappa_2$) an; ihre Werte liegen in den Grenzen 0,00582 bis 0,00141; das Minimum liegt bei 400°.

Die Kurve *j* gibt die Anzahl Millimole Methanol (= Δn) an, welche innerhalb eines g/Atoms Eisen in den Räumen Platz haben, die von den Kapillaren mit dem Durchmesser $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm bis $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm begrenzt werden. Diese Werte sind nach dem von Zsigmondy in die Kolloidchemie eingeführten Verfahren aus den Teilen der Adsorptions-Isothermen errechnet, bei welchen bereits Kapillar-Kondensation vorliegt. Die nähere Beschreibung des hier angewendeten Rechenverfahrens kann bei R. Geisler und W. Sedlatschek im Rahmen der Mitteilung von G. F. Hüttig und Mitarbeitern (13), S. 224 f. eingesehen werden. Die Werte für Δn bewegen sich hier in den Grenzen 0,052 bis 0,008; das Minimum liegt bei 400°. In dem Verlauf und den Zahlenwerten unterscheiden sich hiervon nur wenig diejenigen Kurven, welche sich auf die Räume beziehen, welche von Kapillaren mit dem Durchmesser 2,5 bis $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm und mit dem Durchmesser 4,5 bis $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm begrenzt werden.

Die Kurve *k* gibt in der gleichen Weise wie die Kurve *j* das Volumen für diejenigen Kapillaren an, deren Durchmesser zwischen 1,5 und $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegt; das Minimum liegt bei 400°.

Die Kurve *l* (Beobachter: W. Heinz, hier erstmalig mitgeteilt) gibt an, wieviel Mole Sauerstoff (= V_{O_2}) im Verlaufe von 30 Minuten von 1 g/Atom Eisen bei $t_2 = 32{,}5°$ aus einer 29,5proz. Wasserstoffperoxydlösung entwickelt wurden, wenn auf je 0,3514 g Eisen 5 ccm dieser H_2O_2-Lösung und 50 ccm Leitfähigkeitswasser vorhanden waren. Die Werte für V_{O_2} bewegen sich zwischen 0,041 und 0,062; das Maximum liegt bei 600°. Die Versuchsanordnung und die zu den Kurven *m* und *n* führende Art der Auswertung kann bei Hüttig und Mitarbeiter (15) (124. Mitteilung, 1941, S 241) eingesehen werden.

Die gleichen katalytischen Vorgänge wurden auch bei anderen Temperaturen (= t_2) ausgeführt. Aus dem Temperatur-Koeffizienten wurde das Temperatur-Inkrement (= q' cal) des beobachteten Wasserstoffperoxyd-Zerfalls und die Integrationskonstante *B* der Arrhenius schen Gleichung errechnet.

Die Kurve *m* (Beobachter: W. Heinz, hier erstmalig mitgeteilt) gibt die q'-Werte an, welche sich in den Grenzen von 17500 cal (= Maximum bei $t_1 = 475°$) und 9000 cal bewegen.

Die Kurve *n* (Beobachter: W. Heinz, hier erstmalig mitgeteilt) gibt die *B*-Werte an, welche sich in den Grenzen 27,2 (= Maximum bei $t_1 = 475°$) und 13,5 bewegen.

In Kurve *o* (Beobachter: R. Fehser, hier erstmalig mitgeteilt) ist die Menge Silber angegeben, welche sich bei einer Einwaage von 0,880 g Eisen entsprechend dem Vorgang

$$Fe + 2\,Ag^+ \rightarrow Fe^{++} + 2\,Ag$$

abgeschieden hat. Die sonstigen Versuchsbedingungen sind die gleichen, wie sie bei Hüttig und Mitarbeiter [(15), S. 237] angegeben sind. Bezogen auf eine Einwaage von 1 g/Atom Eisen bewegt sich die Anzahl abgeschiedener Gramm-Atome Silber in den Grenzen 0,121 (= niedriges Maximum bei 300°) und 0,040.

Für die Kurven *p* und *q* war das Ausgangsmaterial das gleiche Eisenpulver wie für die vorangehend beschriebenen Kurven. Die Versuche wurden jedoch hier mit 1,000 g Einwaage vorgenommen, welche in einem Zylinder von 1 cm Durchmesser mit 3500 kg/qcm in der Dauer von 10 Sekunden (gerechnet von dem Zeitpunkt des erreichten Druckes) gepreßt wurde. Die so erhaltenen Pastillen hatten glatte Oberflächen, scharfe Kanten und waren fehlerfrei. Die Vorerhitzung auf die Temperatur t_1 erfolgte im Wasserstoffstrom in der gleichen Weise, wie dies vorangehend für die ungepreßten Pulver beschrieben ist.

Die Kurve *p* (Beobachter: K. Arnestad, hier erstmalig mitgeteilt) stellt die Geschwindigkeit dar, mit welcher das Eisen in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur (= t_1) rostet. Nach einem Vorschlag von K. Sedlatschek wurde jeder Preßling in einen Porzellan-Filtertiegel eingelegt und mit 5 ccm ausgekochtem Wasser bedeckt. Der Filtertiegel wurde in einen

größeren Porzellantiegel eingestellt, der mit dem gleichen Wasser angefüllt wurde, so daß das Niveau in dem äußeren und inneren Tiegel gleich hoch war. Hierauf wurde diese Anordnung in einen Exsikkator gestellt, der sich in einem Thermostaten von 20,0° befand und durch den ein schwacher, gleichmäßiger Strom von kohlensäurefreier Luft hindurchgeleitet wurde. Nach 24 Stunden wurde der Filtertiegel mit seinem Inhalt entnommen, abgesaugt und in der Dauer von 45 Minuten in einen Strom von reinem Stickstoff bei 350° gehalten und der Gewichtszuwachs bestimmt. Es wurden zwei gut übereinstimmende Versuchsreihen beobachtet und die Mittelwerte für die Zeichnung der Kurve *p* verwendet. Die auf der Ordinate aufgetragenen Gewichtszunahmen liegen innerhalb der Grenzen 0,0681 g (= Maximum bei $t_1 = 355°$) und 0,0020 g bei $t_1 = 780°$). Das Minimum, durch welches die Kurve hindurchgeht, ist durch die Temperatur $t_1 = 200°$ und den Gewichtszuwachs = 0,0381 gekennzeichnet. Erfolgt die Vorerhitzung statt im Wasserstoffstrom im Stickstoffstrom, so ergibt sich ein von der Kurve *p* völlig verschiedener Verlauf.

Die Kurve *q* (Beobachter: K. Arnestad, hier erstmalig mitgeteilt) stellt die Geschwindigkeit dar, mit welcher das Eisen in der Abhängigkeit von seiner Vorerhitzungstemperatur entsprechend der Reaktion $Fe + 2\,FeCl_3 \rightarrow 3\,FeCl_2$ in Lösung geht. Die Vorbehandlung des Ausgangsmaterials war die gleiche, wie sie oben in bezug auf die Kurve *p* beschrieben wurde. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung sollen im Rahmen einer größeren Arbeit über Eisenpulver mitgeteilt werden.

Die Veränderung von — allerdings vorwiegend gepreßten — Eisenpulvern in Abhängigkeit von der Vorerhitzung wurde auch von F. Sauerwald und Mitarbeitern untersucht [Sauerwald und Holub (11); Sauerwald und Kubik (9); Sauerwald und Hunczek (7); Sauerwald und Jaenichen (5, 4); Sauerwald (6, 3, 2, 1)]. Die Kurven *r* bis *v* stellen hiervon die markantesten Ergebnisse dar.

Die Kurve *r* [Sauerwald und Kubik (9), S. 35, Fig. 4)] stellt die pyknometrisch bestimmten Dichten der bei 3600 at gepreßten Pastillen dar. Die die Dichtewerte kennzeichnenden Ordinaten sind von oben nach unten aufgetragen.

Die Kurve *s* [Sauerwald und Kubik (9), S. 36, Fig. 6)] gibt die Zerreißfestigkeit der bei 3600 at gepreßten Pastillen an, wobei auch hier die Größe der Zerreißfestigkeit auf der Ordinate von oben nach unten aufgetragen ist.

Die Kurve *t* [Sauerwald und Kubik (9), S. 36, Fig. 8] gibt die Brinellhärte der bei 3600 at gepreßten Pastillen an. Im Gegensatz zu der auf Kupfer bezüglichen Kurve *n* in der Fig. 2 sind hier die Ordinatenlängen in der üblichen Weise von unten nach oben aufgetragen.

Die Kurve *u* [Sauerwald und Kubik (9), S. 37, Fig. 10] gibt den elektrischen Widerstand der bei 3600 at gepreßten Pastillen an.

In Kurve *v* [Sauerwald (3), S. 45, Fig. 2] ist auf der Ordinate von oben nach unten die im Mikroskop festgestellte Korngröße aufgetragen. Die Versuchsbedingungen sind die gleichen wie bei der auf das Kupfer bezüglichen Kurve *p* der Fig. 2.

Die Kurven *w* bis *z* geben Beobachtungen von Schlecht, Schubardt und Duftschmid [(8), S. 489] wieder. Die Versuche wurden mit Karbonyleisenpulver ausgeführt, das zum Teil auf 400° (Kurven *w* und *y*), zum Teil auf 600° (Kurven *x* und *z*) vorerhitzt und dann auf die auf der Abszissenachse aufgetragene „Sinter-Temperatur" gebracht wurde. Nach dem Abkühlen wurde jedesmal die Dichte und der mittlere Kristallitendurchmesser bestimmt. Auf den Ordinaten sind die Werte für diese Eigenschaften von oben nach unten aufgetragen.

Die Kurven *w* und *x* geben die Dichten, beide im gleichen Maßstab, die Kurven *y* und *z* den mittleren Kristallitendurchmesser, beide im gleichen Maßstab, an.

Zur Beurteilung der an Eisenpulvern gewonnenen Ergebnisse ist es wohl notwendig, sich die Umwandlungspunkte des Eisens vor Augen zu halten. Deshalb sind an dem Kopf und dem Fuß der Fig. 3 die Existenzgebiete des α-, β- und γ-Eisens eingezeichnet.

Sehr anschauliche Ergebnisse über Festigkeit und Dehnung von Eisenpulvern in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur und Vorerhitzungszeit haben W. Eilender und R. Schwalbe (14) erhalten. Wegen der verspäteten Berichtserstattung in dem Chemischen Zentralblatt war eine Berücksichtigung dieser Ergebnisse in unserer Figur nicht mehr möglich. [Vgl. auch über die technische Verarbeitung von pulverförmigem Eisen: Duftschmid, Schlecht und Schubardt (10) und über die Herstellung von Frittungs-Stahl: Offermann, Buchholtz und Schulz (12)].

Schrifttum zu Abschnitt 9.

1. 22. III. 861 F. Sauerwald, Z. anorg. allg. Chem. 122, 277 (1922).
2. 23. III. 607 F. Sauerwald, Z. Elektrochem. 29, 79 (1923).

3. 24. I. 2303 F. Sauerwald, Z. Metallkunde **16**, 41 (1924).
4. 24. II. 237 F. Sauerwald und E. Jaenichen, Z. Elektrochem. **30**, 175 (1924).
5. 25. I. 1474 F. Sauerwald und E. Jaenichen, Z. Elektrochem. **31**, 18 (1925).
6. 25. II. 1487 F. Sauerwald, Stahl und Eisen **45**, 1274 (1925).
7. 29. I. 1146 F. Sauerwald und J. Hunczek, Z. Metallkunde **21**, 22 (1928).
8. 31. II. 3253 L. Schlecht, W. Schubardt und F. Duftschmid, Z. Elektrochem. **37**, 485 (1931).
9. 32. I. 1427 F. Sauerwald und S. Kubik, Z. Elektrochem. **38**, 33 (1932).
10. 33. I. 489 F. Duftschmid, L. Schlecht und W. Schubardt, Stahl und Eisen **52**, 845 (1932).
11. 33. II. 3084 F. Sauerwald und L. Holub, Z. Elektrochem. **39**, 750 (1933).
12. 37. I. 171 E. K. Offermann, H. Buchholtz und E. H. Schulz, Stahl und Eisen **56**, 1132 (1936).
13. 39. I. 4562 G. F. Hüttig und Mitarbeiter, 110. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 209 (1938).
14. 1939 W. Eilender und R. Schwalbe, Arch. Eisenhüttenw. **13**, 267 (1939).
15. 1941 G. F. Hüttig, Ch. Bittner, R. Fehser, H. Hannawald, W. Heinz, W. Hennig, E. Herrmann, O. Hnevkovsky und J. Pecher, 124. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 221 (1941).

10. Zinn.

Nach den gleichen Regeln, wie sie für die Fig. 2 und 3 eingehalten wurden, sind in der Fig. 5 die an pulverförmigem Zinn angestellten Beobachtungen eingetragen.

Kurve *a*: Im Vakuum-Pyknometer bestimmtes Atomvolumen (Pecher).
b: Schüttvolumen (Pecher).
c: Adsorptionsvermögen gegenüber Methanoldampf bei dem Gleichgewichtsdruck $p = 3$ mm (Bittner).
d: Dasselbe bei $p = 15$ mm (Bittner).
e: Dasselbe bei $p = 50$ mm (Bittner).
f: Qualität der besser adsorbierenden Stellen (Bittner).
g: Qualität der schlechter adsorbierenden Stellen (Bittner).
h: Quantität der besser adsorbierenden Stellen (Bittner).
i: Quantität der schlechter adsorbierenden Stellen (Bittner).
j: Volumen der Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 3,5 und $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen (Bittner).
k: Volumen der Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 1,5 und $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen (Bittner).
l: Katalytische Wirkung gegenüber H_2O_2-Zerfall (Heinz).
m: Temperatur-Inkremente des katalysierten H_2O_2-Zerfalles (Heinz).
n: Integrations-Konstanten der Arrheniusschen Gleichung in Anwendung auf den katalysierten H_2O_2-Zerfall (Heinz).

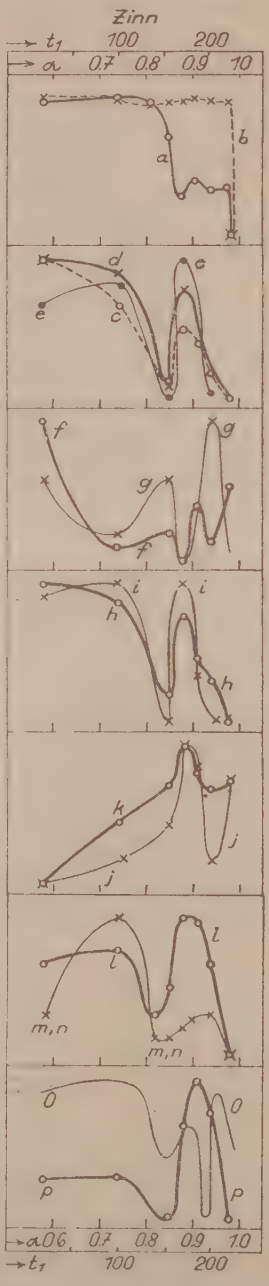


Fig. 5. Erstmalig mitgeteilte Versuche aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie, Prag, ausgeführt mit Zinn-Pulver.

o: Aus einer $AgNO_3$-Lösung ausgeschiedene Menge Silber (Fehser).
p: Lösbarkeit in Salzsäure (Theimer).

Die in der Fig. 5 wiedergegebenen Beobachtungen sind in meinem Institut im Rahmen der gleichen Gemeinschaftsarbeit erhalten worden, die bereits in den Abschnitten „Kupfer" und „Eisen" genannt wurde. Auch die Mitteilung der an den Zinnpulvern erhaltenen Ergebnisse erfolgt hier erstmalig. Bei allen Versuchen war das Ausgangsmaterial ein Zinnpulver, das durch Verdüsen von geschmolzenem reinem Zinn mittels Druckluft hergestellt war, und das uns die Deutsche Pulvermetallurgische Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M., in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hat. Die chemische Analyse ergibt Sb: 0,155 Proz., Pb: 0,065 Proz., Cu: 0,003 Proz. und Fe: 0,002 Proz. Das Pulver ist so feindispers, daß es durch ein Sieb mit 22500 Maschen/qcm hindurchgeht. Das von W. Hennig bei 200facher Vergrößerung beobachtete mikroskopische Bild ist in der Fig. 6 wiedergegeben.

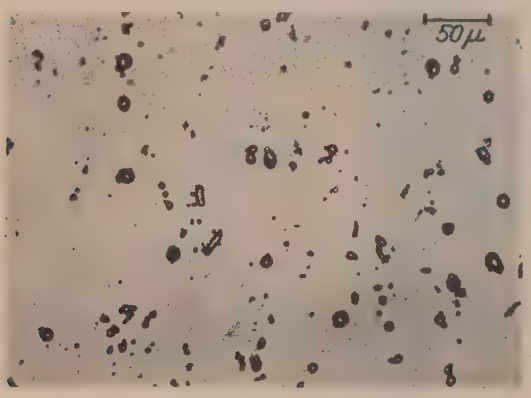


Fig. 6. Durch Verdüsen hergestelltes Zinn-Pulver bei 200facher Vergrößerung.

Das Ausgangspräparat wurde in der gleichen Weise, wie dies bei Kupfer und Eisen geschehen ist (vgl. Abschn. 8 und 9), in einem weitgehend gereinigten Wasserstoffstrom in der Dauer von 2 Stunden auf der Temperatur t_1 gehalten. Auf diese Weise wurden Präparate bei den Temperaturen $t_1 = 20^0$, 100^0, 140^0, 155^0, 170^0, 185^0, 200^0, 220^0 und $222{,}5^0$ dargestellt. Die Untersuchung wurde nach dem Abkühlen bei konstanter Zimmertemperatur vorgenommen.

Eine Verfärbung von Metallpulvern infolge einer Erhitzung ist eine allgemeine Erscheinung; bei dem Abkühlen erfolgt jedoch wieder ein Rückgang zur Farbe des Ausgangspräparates. Im Gegensatz hierzu behält das Zinnpulver auch nach dem Abkühlen noch die Farbe, welche es infolge des Erhitzens im Wasserstoffstrom angenommen hat. Die nachfolgende Zusammenstellung gibt diese Farbe nach dem vierundzwanzigteiligen Ostwald'schen Farbatlas an.

t_1	Farbe
20^0	*e* bis *g* (grau)
155^0	2 *ig* (braunstichig)
185^0	3—4 *ni* (braun)
200^0	3 *pl* (braun)
220^0	7 *nl* (dunkelviolett)

[Vgl. hierzu über Anlauffarben von Metallen Tammann (1) S. 84.]

Die im Nachfolgenden aufgenommenen Versuchsergebnisse sind hier erstmalig mitgeteilt. Die Ausführung der Versuche ist die gleiche wie bei den entsprechenden Versuchsreihen des Abschnittes Eisen.

Die Kurve *a* (Beobachter: J. Pecher) stellt die im Vakuum-Pyknometer bestimmten Atomvolumina dar. Der höchste beobachtete Wert ist 16,41 (bei $t_1 = 100^0$), der niedrigste Wert ist 16,32 (bei $t_1 = 222{,}5^0$). Der erste steile Abfall liegt bei etwa $t_1 = 155^0$, der zweite steile Abfall bei etwa 221^0.

Die Kurve *b* (Beobachter: J. Pecher) gibt das Schüttvolumen an. Die höchsten beobachteten Werte liegen bei 24,83 (zwischen $t_1 = 20^0$ und 100^0), der niedrigste Wert ist 16,32 (bei $t_1 = 222{,}5$; bei $t_1 = 220^0$ ist das Schüttvolumen noch 24,37).

Die folgenden Kurven *c* bis *k* betreffen Beobachtungen und Rechenwerte, denen die experimentelle Bestimmung von Adsorptions-Isothermen (vgl. Tabelle III) bei der Beobachtungs-

Tabelle III. Die bei 20^0 bei dem Gleichgewichtsdruck *p* von 1 g/Atom Zinn mit der Vorerhitzung t_1 adsorbierte Anzahl Millimole Methanol (Beobachter: Ch. Bittner).

p (mm)	$t_1 =$ 20^0	100^0	155^0	170^0	185^0	200^0	220^0
1	1,72	1,37	1,04	1,29	1,25	1,05	1,01
2	2,05	1,67	1,20	1,50	1,47	1,27	1,14
3	2,18	1,86	1,32	1,70	1,60	1,39	1,22
4	2,27	1,98	1,41	1,81	1,69	1,49	1,29
5	2,33	2,07	1,49	1,95	1,77	1,56	1,35
10	2,57	2,40	1,72	2,30	2,00	1,80	1,57
15	2,71	2,61	1,84	2,51	2,13	1,91	1,72
20	2,81	2,75	1,90	2,68	2,23	1,95	1,83
25	2,88	2,86	1,92	2,82	2,33	1,97	1,90
30	2,94	2,96	1,95	2,94	2,42	2,02	1,96
40	3,02	3,12	2,13	3,16	2,58	2,21	2,13
50	3,12	3,28	2,34	3,49	2,84	2,38	2,38
60	3,26	3,47	2,61	3,88	3,17	2,59	2,77
70	3,51	3,79	3,03	4,44	3,86	2,93	3,23
75	3,82	4,06	3,33	4,75	4,50	3,18	3,57

temperatur $t_2 = 20{,}0^0$ zugrunde liegen. Das Sorptiv war Methanoldampf. Der Beobachter, die Versuchsanordnung und die Art der Wiedergabe in der Tabelle III und den Kurven *c* bis *k* sind die gleichen wie in dem vorangehenden Abschnitt (vgl. Tabelle II und Kurven *c* bis *k* der Fig. 3).

Die Kurven *c*, *d* und *e* (Beobachter: Ch. Bittner, vgl. Tabelle III) geben die Anzahl Millimole Methanol (= *n*) an, welche bei 20° und einem Gleichgewichtsdruck des Methanoldampfes = *p* von 1 g/Atom Zinn adsorbiert werden. Für die Kurve *c* ist $p = 3$ mm und *n* bewegt sich zwischen den Grenzen 2,18 und 1,22, für die Kurve *d* ist $p = 15$ mm und *n* liegt innerhalb der Grenzen 2,71 und 1,72 und für die Kurve *e* ist $p = 50$ mm und *n* liegt innerhalb der Grenzen 3,49 (bei $t_1 = 170^0$) und 2,34 (bei $t_1 = 155^0$).

In Analogie zu den Kurven *f* bis *i* der Fig. 3 (vorangehender Abschnitt) stellt

die Kurve *f* die Qualität der besser adsorbierenden Stellen (= K_1) dar; ihre Werte liegen in den Grenzen $K_1 = 2{,}08$ bis 0,95 (= Minimum bei $t_1 = 170^0$),

die Kurve *g* stellt die Qualität der schlechter adsorbierenden Stellen (= K_2) dar; ihre Werte liegen in den Grenzen $K_2 = 0{,}55$ (= Maximum bei 200°) und 0,23 (= Minimum bei 170°),

die Kurve *h* gibt ein Maß für die Anzahl der besser adsorbierenden Stellen (= $\varkappa_1$); ihre Werte liegen in den Grenzen 0,00258 bis 0,00149. Das spitze Maximum ist gekennzeichnet durch $t_1 = 170^0$ und $\varkappa_1 = 0{,}00230$.

Die Kurve *i* gibt ein Maß für die Anzahl der schlechter adsorbierenden Stellen (= $\varkappa_2$); ihre Werte liegen in den Grenzen 0,00322 (bei $t_1 = 170^0$) und 0,00215 (bei $t_1 = 200^0$).

In Analogie zu den Kurven *j* und *k* der Fig. 3 (vorangehender Abschnitt) stellt die

Kurve *j* die Anzahl Millimole Methanol (= Δn) dar, welche innerhalb eines g/Atoms Zinn in den Räumen Platz hat, die von den Kapillaren mit einem Durchmesser 3,5 bis $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm begrenzt werden. Die Werte für Δn liegen innerhalb der Grenzen 0,036 (= Maximum bei $t_1 = 170^0$) und 0,014.

Die Kurve *k* gibt in der gleichen Weise wie die Kurve *j* das Volumen für diejenigen Kapillaren an, deren Durchmesser zwischen 1,5 bis $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen. Die Werte für Δn bewegen sich in den Grenzen von 0,042 (Maximum bei $t_1 = 170^0$) und 0,016.

In Analogie zu den Kurven *l*, *m* und *n* der Fig. 3 (vorangehender Abschnitt) stellt die

Kurve *l* (Beobachter: W. Heinz) die Anzahl Mole Sauerstoff (V_{O_2}) dar, welche von 1 g/Atom Zinn bei $t_2 = 32{,}5^0$ im Verlaufe von 30 Minuten aus einer 29,5proz. Wasserstoffperoxydlösung entwickelt wird, wenn auf je 0,7469 g Zinn 5 ccm dieser H_2O_2-Lösung + 50 ccm Leitfähigkeitswasser vorhanden waren. Die Werte für V_{O_2} bewegen sich zwischen 0,049 (= Maximum bei $t_1 = 170^0$) und 0,0315. Das Minimum liegt bei $V_{O_2} = 0{,}0365$ und $t_1 = 140^0$.

Die Kurve *m* (Beobachter: W. Heinz) gibt die Temperatur-Inkremente (= q') für die obige Reaktion des H_2O_2-Zerfalles an. Die q'-Werte bewegen sich in den Grenzen $q' = 30000$ cal (= Maximum bei $t_1 = 100^0$) und 11200 cal. Das Minimum liegt bei $q' = 13500$ cal und $t_1 = 155^0$ und das darauf folgende niedrige Maximum bei $q' = 16600$ cal und $t_1 = 200^0$).

Die Kurve *n* (Beobachter: W. Heinz) gibt die Integrationskonstanten (= B) der Arrhenius'schen Gleichung an. Innerhalb der Fig. 5 zeigt die Kurve *n* den gleichen Verlauf wie die Kurve *m*. Die *B*-Werte bewegen sich innerhalb der Grenzen $B = 48$ (= Maximum bei $t_1 = 100^0$) und 16,2. Das Minimum liegt bei $B = 20{,}5$ und $t_1 = 155$, das darauf folgende niedrige Maximum bei $B = 25{,}8$ und $t_1 = 200^0$.

In Analogie zur Kurve *o* der Fig. 3 (vgl. den vorangehenden Abschnitt) stellt

die Kurve *o* (Beobachter: R. Fehser) die Menge Silber dar, welche sich bei einer Einwaage von 1,87 g Zinn unter den im vorigen Abschnitt bezeichneten Verhältnissen aus einer Silbernitratlösung abscheidet. Bezogen auf eine Einwaage von 1 g/Atom Zinn bewegt sich die Anzahl abgeschiedener Gramm-Atome Silber in den Grenzen 0,12 und 0,97.

Die Kurve *p* (Beobachter: H. Theimer) gibt die Losbarkeiten in Salzsäure an. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch von 100 ccm 1 n HCl + 900 ccm H_2O + 5 g KCl benützt. Hiervon wurden 100 ccm auf 40° vorgewärmt und zu der in einem Erlenmeyer-Kolben befindlichen Einwaage von 0,9335 g Zinn zugesetzt. Hierauf wurde in dem Thermostaten während 30' bei 40,0° (= t_2) geschüttelt (Rückflußkühler!), dann 10' gekühlt und in eine trockene Saugflasche filtriert. In je 40 ccm des Filtrates wurde das in Lösung gegangene Zinn jodometrisch bestimmt. Die beobachteten Werte lagen in den Grenzen 0,0876 (bei $t_1 = 185^0$) und 0,0493 (bei $t_1 = 220^0$) g/Atome gelösten Zinns pro 1 g/Atom Einwaage.

Für die Beurteilung der an dem Zinnpulver gewonnenen Ergebnisse ist es wichtig, daß Tammann [(1), S. 37] eine Modifikationsumwandlung des Zinns bei 161°, und zwar einen Übergang aus der tetragonalen in eine rhombische Modifikation

angibt. Die Röntgenogramme sämtlicher von uns untersuchter Präparate hatten nach dem Abkühlen auf Zimmer-Temperatur die identische Linien-Anordnung. Untersuchungen über das bei der Vorerhitzungstemperatur t_1 beobachtete Röntgenogramm werden von O. Hnevkovsky ausgeführt.

Schrifttum zu Abschnitt 10.

1. 32. II. 441 G. Tammann, Lehrbuch der Metallkunde (Leipzig 1932). 4. Aufl.

11. Blei.

In einem analogen Koordinaten-System, wie es bei den Fig. 2, 3 und 5 verwendet wurde, sind in der Fig. 7 die an pulverförmigem Blei angestellten Beobachtungen eingetragen.

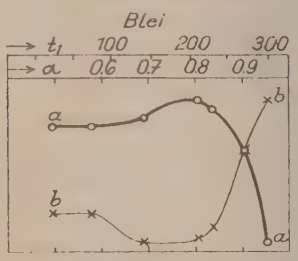


Fig. 7. Erstmalig mitgeteilte Versuche aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag, ausgeführt mit Bleipulver.
Kurve *a*: Auflösungsvermögen in einer essigsauren Kadmiumazetatlösung (Baumruk).
b: Schüttvolumina (Baumruk).

Die in der Fig. 7 aufgenommenen Ergebnisse wurden in meinem Institut von O. Baumruk erhalten. Das Ausgangsmaterial, welches uns in dankenswerter Weise von der Deutschen Pulvermetallurgischen Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M. überlassen wurde, war durch Verdüsen von schmelzflüssigem reinem Hüttenblei mittels Druckluft hergestellt. Das Pulver ist so fein, daß es durch ein Sieb mit 22500 Maschen/qcm hindurchgeht. Das von W. Hennig bei 200facher Vergrößerung aufgenommene mikroskopische Bild zeigt ein ähnliches Aussehen wie die in Fig. 4 wiedergegebene Mikroaufnahme des Eisenpulvers.

Die Herstellung der zur Untersuchung gelangten Präparatenreihe erfolgte durch Vorerhitzung in einem reinen Wasserstoffstrom in der gleichen Anordnung und gleichen Weise, wie es in den vorangehenden Abschnitten für Kupfer, Eisen und Zinn beschrieben ist.

Die Kurve *a* (Beobachter: O. Baumruk, hier erstmalig mitgeteilt) gibt an, wieviel Gramm-Atome Blei (= *m*) bei einer Einwaage von 1 g/Atom Blei sich unter bestimmten Verhältnissen in einer essigsauren Kadmiumazetatlösung auflösen. Die Werte für *m* liegen innerhalb der Grenzen 0,10 (= das Maximum bei $t_1 = 210°$) und 0,05 (bei $t_1 = 300°$).

Die hierbei als Lösungsmittel für das Blei verwendete Kadmiumazetatlösung enthält pro Liter 26,649 g $Cd(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\,H_2O$ und 5 ccm Eisessig. Der Lösungsversuch selbst wurde so ausgeführt, daß zu einer Einwaage von 1,000 g des Bleipulvers zunächst 25,0 ccm Wasser und dann 25,0 ccm der obigen Kadmiumazetatlösung hinzugefügt wurden. Hierauf wurde der Lösungskolben in einer automatischen Schaukelvorrichtung (60—70 Schaukelbewegungen pro Minute), welche sich in einem Thermostaten bei einer Temperatur $= t_2 = 30{,}0°$ bewegte, in der Dauer von 30 Minuten geschüttelt. Dann wurde abfiltriert und in einem alliquoten Anteil des Filtrats das in Lösung gegangene Blei als $PbSO_4$ bestimmt.

Diese günstigsten Untersuchungsbedingungen mußten durch eine Anzahl von Vorversuchs-Reihen ermittelt werden. Salpetersäure, welche in einem Konzentrationsbereich von 1 HNO_3:5 H_2O bis 1 HNO_3:2000 H_2O geprüft wurde, eignet sich nicht als Standard-Lösungsmittel, da es bei den höheren Konzentrationen sofort, bei den niederen Konzentrationen nach wenigen Minuten einen Bleischwamm als Bodenkörper liefert und die erhaltenen Lösungswerte somit wenig definiert und schlecht reproduzierbar sind; außerdem sind bei den niederen HNO_3-Konzentrationen die Löslichkeitswerte zu klein. Ähnliche Erscheinungen ergaben sich bei den Versuchen mit Essigsäure und Weinsäure als Lösungsmittel. Ein zu geringes Löslichkeitsvermögen hatten die wässerigen Lösungen von Natriumoxalat und Kaliumoxalat. Praktisch gar kein Löslichkeitsvermögen hatten die wässerigen Lösungen von Oxalsäure, Ammoniumoxalat, Ammoniumchlorid, Kadmiumnitrat und Zinknitrat. Andererseits hatten die wässerigen Lösungen von Kupfernitrat und Silbernitrat unserem feindispersen Bleipulver gegenüber eine zu große Auflösungsgeschwindigkeit. Die wässerigen Lösungen der Azetate von Natrium, Kalium und Ammonium wandelten den Bodenkörper in einen inhomogenen Bleischwamm. Eine solche Schwammbildung trat jedoch nicht auf bei den Azetaten des Kupfers, Nickels, Kadmiums und Zinks. Die Lösungen der Azetate des Kupfers und Nickels gaben nur schlecht reproduzierbare Werte für die in ihnen in Lösung gegangenen Mengen Blei. Diese Schwierigkeit bestand nicht bei den Azetaten des Zinks und Kadmiums; jedoch lösten

sich diese Salze nicht klar im Wasser, so daß die Lösungen vor dem Gebrauch filtriert werden mußten. Da die Filtrationsgeschwindigkeit bei den wässerigen Kadmiumazetatlösungen wesentlich größer ist als bei den entsprechenden Zinkazetatlösungen, so wurde das erstere für die Durchführung der Hauptversuche gewählt.

Setzt man der wässerigen Kadmiumazetatlösung keine Essigsäure zu, so steigt der Bleigehalt der Lösung zunächst mit der Schütteldauer an, um nach 30 Minuten ein Maximum zu erreichen; von da erfolgt ein asymptotisches Absinken; nach 2 Stunden betrug der Bleigehalt der Lösung etwa ein Drittel desjenigen, der bei einer Schütteldauer von 30 Minuten beobachtet wurde. Dieser Abfall rührt von einer Abscheidung des ursprünglich in Lösung gegangenen Bleis als basisches Bleiazetat her; auch die Filtrate der kurzfristigen Lösungsversuche weisen nach etwa einer halben Stunde eine Trübung auf. Setzt man jedoch der Kadmiumazetatlösung etwas Essigsäure hinzu, so wird dieser Übelstand vermieden. Kleine Mengen (etwa $^1/_2$ ccm Eisessig/Liter) setzen das Lösungsvermögen etwas hinauf, ein gesteigerter Zusatz bedingt wieder eine allmähliche Senkung, bis man (etwa von 4 ccm Eisessig/Liter an) in ein Gebiet gelangt, dessen Löslichkeitsvermögen gegenüber Blei sich bei weiterem Essigsäure-Zusatz nicht mehr merklich ändert. In diesem Gebiete wurden in unserer Versuchsanordnung etwa nach 4 Stunden konstante Werte für die in Lösung gegangene Bleimenge beobachtet; bereits nach 2 Stunden Lösungs- (Schüttel-) Dauer ist dieser Endwert nahezu erreicht. Der nach 2 Stunden beobachtete Wert steigt zunächst mit der Größe der Einwaage parabolisch an, um bei Einwaagen oberhalb 1,5 g konstante Werte zu erreichen.

Die Kurve *b* (Beobachter: O. Baumruk, hier erstmalig mitgeteilt) gibt das Schüttelvolumen von 1 g/Atom Blei an. Das niedrigste Schüttvolumen wurde mit 27,7 bei $t_1 = 140^0$, das höchste mit 39,8 bei 300^0 gemessen.

12. Gold.

Trzebiatowski hat in der gleichen Weise, wie er Untersuchungen an Kupferpulvern ausgeführt hat (vgl. Abschn. 8), auch Untersuchungen an Goldpulvern durchgeführt [Trzebiatowski (3, 2, 1)]. Das Ausgangsmaterial war ein aus einer $HAuCl_4$-Lösung durch Reduktion mit Wasserstoffperoxyd hergestelltes Gold. Die im Schliffbilde bestimmte Partikelgröße schwankte zwischen 0,3 und 2 μ; dies dürfte auch die Größe der Primärteilchen darstellen; das als Ausgangsmaterial verwendete Goldpulver war stark zusammengeballt und zu Sekundärteilchen vereinigt.

Die gleichen Versuche, wie sie durch die Kurve *q* der Figur 2 (Abschn. 8) in bezug auf Kupfer dargestellt sind, sind in der Fig. 8 durch die Kurve *a* wiedergegeben. Diese Kurve *a* [Beobachter: Trzebiatowski (1) S. 91] veranschaulicht die elektrischen Widerstände des oben gekennzeichneten und bei 6000 at vorgepreßten Goldpulvers im Verlaufe seines Erhitzens (Kurvenast mit nach rechts gerichtetem Pfeil) und Wiederabkühlens (Kurvenast mit nach links gerichtetem Pfeil).

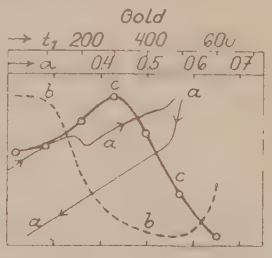


Fig. 8. Versuche von Trzebiatowski an mit 6000 at gepreßten Gold-Körpern.
Kurve *a*: Elektrischer Widerstand bei steigender und fallender Temperatur.
b: Dichten, auf der Ordinate von oben nach unten aufgetragen.
c: Härten.

Die Kurven *b* und *c* (Beobachter: Trzebiatowski (2), S. 79] sind an den gleichen, unter 6000 at hergestellten Goldpreßlingen gewonnen worden, jedoch erfolgte die Erhitzung auf eine bestimmte Temperatur t_1 in der Dauer von 1 Stunde im Hochvakuum, und die Untersuchungen selbst wurden nach dem Abkühlen bei Zimmertemperatur vorgenommen.

Die Kurve *b* gibt die pyknometrisch bestimmten Dichten wieder, wobei die die Dichtewerte kennzeichnenden Ordinatenlängen von oben nach unten aufgetragen sind, und

die Kurve *c* stellt den Verlauf der Brinellhärten dar.

Schrifttum zu Abschnitt 12.

1. 34. I. 2878 W. Trzebiatowski, Z. physik. Chem., Abt. B **24**, 75 (1934).
2. 34. I. 2898 W. Trzebiatowski, Z. physik. Chem., Abt. B **24**, 87 (1934).
3. 35. I. 851 W. Trzebiatowski, Z. physik. Chem., Abt. A **169**, 91 (1934).

13. Nickel.

Grube und Schlecht (3) haben den Frittungsverlauf an einem „Karbonylnickelpulver" der I. G. Farbenindustrie A. G. studiert. Eine

nähere Charakteristik des Ausgangsmaterials wird nicht mitgeteilt.

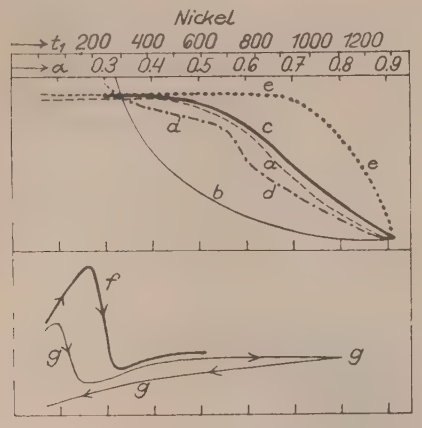


Fig. 9.

Kurve *a*: Dichten, Ordinaten von oben nach unten aufgetragen (Grube und Schlecht).
b: Spezifische elektrische Widerstände (Grube und Schlecht).
c: Brinellhärten, Ordinaten von oben nach unten aufgetragen (Grube und Schlecht).
d: Zugfestigkeiten, Ordinaten von oben nach unten aufgetragen (Grube und Schlecht).
e: Korngröße, auf Ordinate mittlerer scheinbarer Korndurchmesser von oben nach unten aufgetragen (Sauerwald).
f: Elektrische Widerstände bei steigender Temperatur im Hochvakuum (Grube und Schlecht).
g: Elektrische Widerstände bei steigender und fallender Temperatur im Wasserstoffstrom (Grube und Schlecht).

Die uns hier interessierenden Ergebnisse sind in der gleichen Weise wie bei den vorangehenden Figuren in der Fig. 6 zusammengefaßt. Die Kurven *a*, *b*, *c* und *d* wurden so erhalten, daß das Ausgangsmaterial in der Dauer von 2 Stunden im reinsten Wasserstoffstrom vorerhitzt wurde und die Eigenschaftsprüfung nach dem Abkühlen bei Zimmertemperatur erfolgte.

Die Kurve *a* [Beobachter: Grube und Schlecht (3), S. 371] ist an einem bei 800 kg/qcm vorgepreßten Pulver erhalten worden und gibt die teils pyknometrisch, teils durch Wägen und Ausmessen der Stäbe bestimmte Dichte an. Die den Dichtewerten proportionalen Ordinatenabschnitte sind von oben nach unten aufgetragen.

Die Kurve *b* [Beobachter: Grube und Schlecht (3), S. 371] ist gleichfalls an einem bei 800 kg/qcm vorgepreßten Pulver erhalten worden und gibt die spezifischen elektrischen Widerstände an.

Die Kurve *c* (Beobachter: Grube und Schlecht (3), S. 373] ist auch an einem mit 800 kg/qcm vorgepreßten Pulver erhalten worden und gibt die Brinellhärte mit der Auftragung auf der Ordinate von oben nach unten an. Bei den höher vorgepreßten Pulvern hat die Brinellhärte etwa bei $t_1 = 450^0$ ein Minimum, was in unserer Kurvendarstellung einem Maximum entsprechen würde.

Die Kurve *d* [Beobachter: Grube und Schlecht (3), S. 374] gibt die Zugfestigkeit eines auf 800 kg/qcm vorgepreßten Pulvers an. Die Auftragungen auf der Ordinate sind von oben nach unten erfolgt.

In Kurve *e* [Beobachter: Sauerwald (1), S. 45] ist in Analogie zur Kurve *v* der Fig. 3 und Kurve *p* der Fig. 2 auf der Ordinate von oben nach unten die im Mikroskop festgestellte Korngröße aufgetragen.

Die Kurven *f* und *g* [Beobachter: Grube und Schlecht (3), S. 373] geben in Analogie zu der Kurve *a* der Fig. 8 die elektrischen Widerstände an, die im Verlaufe einer Temperatursteigerung (Pfeil nach rechts) und allenfalls auch des darauffolgenden Abkühlens (Pfeil nach links) beobachtet wurden; hier erfolgte also die Beobachtung nicht bei Zimmertemperatur, sondern bei der jeweiligen Ofen-Temperatur $= t_1$.

Die Kurve *f* gibt die im Hochvakuum ausgeführte Versuchsreihe und

die Kurve *g* die im Wasserstoffstrom ausgeführte Versuchsreihe wieder.

Fetz (2) findet an gepreßtem Nickelpulver bereits bei 200° eine Kornveränderung.

Schrifttum zu Abschnitt 13.

1. 24. I. 2303 F. Sauerwald, Z. Metallkunde **16**, 41 (1924).
2. 38. I. 3525 E. Fetz, Metals and Alloys **8**, 339 (1937).
3. 38. II. 1478 G. Grube und H. Schlecht, Z. Elektrochem. **44**, 367 (1938).

14. Molybdän.

An einem Molybdänpulver der I. G. Farbenindustrie A. G. von nicht näher angegebener Charakteristik haben Grube und Schlecht [(1), S. 370] in der gleichen Weise, wie es vorhin für die Kurve *a* der Fig. 9 angegeben wurde, die Dichten nach einer zweistündigen Vorerhitzung auf verschiedene konstante Temperaturen bestimmt. Die Ergebnisse an dem lose eingefüllten, also nicht vorgepreßten Pulver sind in der Fig. 10 als Kurve *a* aufgenommen. Die beobachteten Dichte-Werte sind von oben nach unten aufgetragen. Den angegebenen Zahlenwerten darf man

entnehmen, daß es sich hierbei nicht eigentlich um pyknometrisch bestimmte Werte handelt, sondern um die Gewichte, welche 1 ccm des lose geschütteten Pulvers hat (= Schüttgewicht). Bei der von uns gewählten Art der Auftragung auf der Ordinate ist also der Verlauf der Kurve mit unseren früheren, die Schüttvolumina darstellenden Kurven qualitativ vergleichbar.

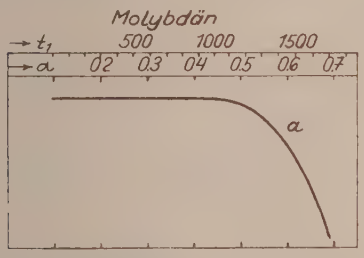


Fig. 10. Schüttgewichte auf der Ordinate von oben nach unten aufgetragen (Grube und Schlecht).

Schrifttum zu Abschnitt 14.

1. 38. II. 1478 G. Grube und H. Schlecht, Z. Elektrochem. **44**, 367 (1938).

15. Wolfram.

Smithells, Pitkin und Avery (2, 3) haben durch Wasserstoff-Reduktion einer sehr reinen Wolframsäure bei 750° (Präparat A) bzw. 900° (Präparat B) zwei Wolframpulver erhalten. Bei dem Präparat A hatte die Mehrzahl der Teilchen einen Durchmesser von $0{,}6 \cdot 10^{-4}$ cm, bei dem Präparat B von $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm. Aus diesen Pulvern wurden durch Pressen unter einem Druck von 30000 kg/Quadratzoll Stäbe geformt (Dichte = 12,7) und dann im reinen, trockenen Wasserstoffstrom während einer halben Stunde auf der Temperatur t_1 gehalten und nachher die Abnahme der Stablänge bestimmt. In der Fig. 11 ist auf der Ordinate die prozentuale Längenabnahme von oben nach unten gezeichnet. Die Kurve *a* bezieht

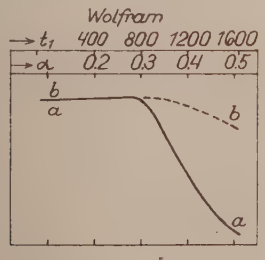


Fig. 11. Versuche von Smithells, Pitkin und Avery: Längenveränderung eines a) aus fein dispersem, b) aus grob dispersem Wolframpulver gepreßten Stabes.

sich auf das feiner disperse Präparat A, die Längenabnahme beträgt in dem in der Fig. 11 gezeichneten Temperaturintervall 12,3 Proz. Die Kurve *b* gibt in dem gleichen prozentischen Maßstab die Längenabnahmen des gröber dispersen Präparates B.

Die gleichfalls sorgfältig aufgenommenen Erhitzungskurven zeigen bei $t_1 = 1087°$ einen Knickpunkt. Es werden ferner von den Ausgangspräparaten und den erhitzten Präparaten die die Teilchengröße betreffenden Verteilungskurven mitgeteilt. Die Temperatur, bei welcher ein Kornwachstum beginnt, wurde in dem Intervall von $t_1 = 827°$ ($\alpha = 0{,}30$) und $t_1 = 1227°$ ($\alpha = 0{,}41$) beobachtet, und zwar um so höher, je geringer der Vorpreßdruck war. Sauerwald (1) findet diese Temperatur etwa zu $t_1 = 2600°$ ($\alpha = 0{,}78$).

Schrifttum zu Abschnitt 15.

1. 22. III. 861 F. Sauerwald, Z. anorg. allg. Chem. **122**, 277 (1922).
2. 28. I. 2296 C. J. Smithells, W. R. Pitkin und J. W. Avery, J. Inst. Metals **38**, 85 (1927).
3. 36. II. 4160 C. J. Smithells, „Tungsten" (London 1936).

16. Eisen(III)-oxyd.

In der gleichen Weise wie in den vorangehenden Abschnitten sind die mit Eisen(III)-oxyd erhaltenen Ergebnisse in der Fig. 12 zusammengestellt.

Die Kurven *a* bis *j* beziehen sich auf Versuche, für welche das Ausgangspräparat das käufliche Eisenoxyd „Kahlbaum" war. Dieses wurde mit der Hand in kleinen Anteilen in der Achatreibschale zerrieben; die Anteile, welche durch ein Netz von 9000 Maschen/qcm hindurchgingen, wurden gemeinsam auf der mechanischen Schüttelmaschine während 12 Stunden geschüttelt. Hierauf wurde das Präparat während 6 Stunden auf 700° erhitzt, dann neuerdings in der Achatreibschale zerrieben und so wie oben angegeben gesiebt und 12 Stunden geschüttelt. Hiervon wurden verschiedene Anteile in der Dauer von 6 Stunden auf die konstante Temperatur t_1 erhitzt und nach dem Abkühlen unter peinlichster Fernhaltung aller atmosphärischen Einflüsse der Untersuchung zugeführt.

Die Kurve *a* [Hüttig und Mitarbeiter (5), S. 256, Tabelle 7, Beobachter: H. Kittel] gibt die bei 20° beobachteten magnetischen Massensuszeptibilitäten = χ an, wobei die Auftragungen auf der Ordinate von oben nach unten erfolgt sind. Es ist bei $t_1 = 300°$: $\chi \cdot 10^6 = 25{,}59$, bei 600° ist $\chi \cdot 10^6 = 27{,}26$. Bei $t_1 = 700°$ ist die Suszepti-

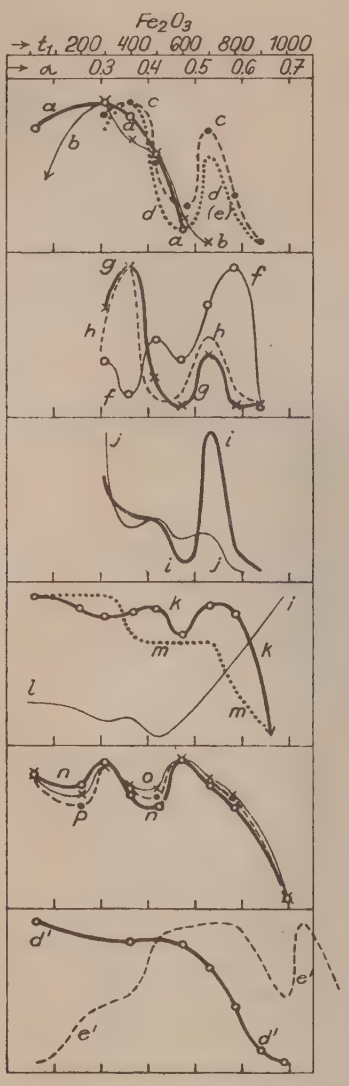


Fig. 12. Versuchsergebnisse aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

Kurve *a*: Magnetische Massensuszeptibilitäten, Ordinatenauftragung von oben nach unten (Kittel).

b: Schüttgewichte, Ordinatenauftragung von oben nach unten (Kittel).

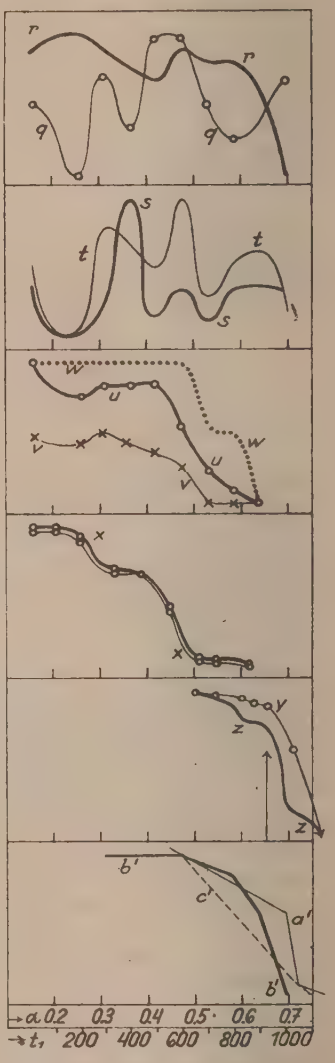
c: Adsorptionsvermögen gegenüber Methanoldampf bei dem Gleichgewichtsdruck $p = 3$ mm (W. Sedlatschek).

d: Dasselbe für $p = 15$ mm (W. Sedlatschek).

e: Dasselbe für $p = 50$ mm (W. Sedlatschek).

f: Qualität der besser adsorbierenden Stellen (W. Sedlatschek).

Fortsetzung der Fig. 12.



g: Quantität der besser adsorbierenden Stellen (W. Sedlatschek).

h: Quantität der schlechter adsorbierenden Stellen (W. Sedlatschek).

i: Volumen der Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 3,5 und $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen (W. Sedlatschek).

j: Volumen der Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 1,5 und $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen (W. Sedlatschek).

k: Magnetische Massensuszeptibilitäten. Ordinatenauftragung von oben nach unten (Jeitner).

l: Schüttgewichte, Ordinatenauftragung von oben nach unten (Jeitner).

m: Angaben über die Farbe (Jeitner).

n: Adsorptionsvermögen gegenüber Methanoldampf bei dem Gleichgewichtsdruck $p = 3$ mm (Jeitner).
o: Dasselbe für $p = 15$ mm (Jeitner).
p: Dasselbe für $p = 50$ mm (Jeitner).
q: Qualität der besser adsorbierenden Stellen (Jeitner).
r: Quantität der besser adsorbierenden Stellen (Jeitner).
s: Volumen der Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 3,5 und $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen (Jeitner).
t: Volumen der Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 1,5 und $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen (Jeitner).
u: Sorptionsvermögen gegenüber gelöstem Eosin (Hampel).
v: Sorptionsvermögen gegenüber gelöstem Kongorot (Hampel).
w: Angaben über die Farbe (Hampel).
x: Lösbarkeiten in Salzsäure (Gossler).

Versuchsergebnisse von Hedvall: (Ordinatenauftragungen von oben nach unten).
Kurve y: Bruchfestigkeiten gegen Druck.
z: Schwindung.

Versuchsergebnisse von Sauerwald und Elsner: (Ordinatenauftragungen von oben nach unten).
Kurve a': Spezifische Zerreißfestigkeiten.
b': Spezifische Druckfestigkeiten.
c': Dichten.

Versuchsergebnisse aus dem KWI für Chemie (Ordinatenauftragungen von oben nach unten).
Kurve d': Emanationsabgabe von Fe_2O_3 (Kittel).
e': Emanationsabgabe von Fe_2O_3-Gel (O. Hahn und Senftner).

bilität feldstärkenabhängig, also definitionsgemäß ferromagnetisch.

Die Kurve b [Hüttig und Mitarbeiter (5), S. 256, Tabelle 7, Beobachter: H. Kittel] gibt die bei 20° beobachteten Schüttgewichte (ϱ = Gewicht von 1 ccm des geschütteten Pulvers) an, wobei die Auftragungen auf der Ordinate von oben nach unten erfolgt sind. Es ist bei $t_1 = 300°$ das $\varrho = 2{,}91$ und bei $t_1 = 700°$ ist $\varrho = 3{,}05$.

Die Kurve c [Hüttig und Mitarbeiter (5), S. 222, Tabelle 2, Beobachter: W. Sedlatschek] gibt die Anzahl Millimole Methanol ($= n$) an, welche von einem auf t_1 vorerhitzten Mol Fe_2O_3 bei $t_2 = 20{,}0°$ bei dem Gleichgewichtsdruck $p = 3$ mm adsorbiert wurden. Der höchste Wert liegt bei $t_1 = 400°$ und ist $n = 1{,}22$, der niedrigste Wert liegt bei $t_1 = 900°$ und ist $n = 0{,}355$.

Die Kurve d [Hüttig und Mitarbeiter (5), S. 222, Tabelle 2, Beobachter: W. Sedlatschek) gibt die gleichen Werte wie Kurve c, jedoch in bezug auf einen Gleichgewichtsdruck $p = 15$ mm wieder. Der höchste Wert dieser Kurve liegt bei $t_1 = 400°$ mit $n = 1{,}59$ und der niedrigste Wert liegt bei $t_1 = 900°$ mit $n = 0{,}47$.

Die Kurve e [Hüttig und Mitarbeiter (5), S. 222, Tabelle 2, Beobachter: W. Sedlatschek) gibt die gleichen Werte wie Kurve c, jedoch in bezug auf einen Gleichgewichtsdruck $p = 50$ mm. Der höchste Wert dieser Kurve liegt bei $t_0 = 400°$ mit $n = 2{,}19$ und der niedrigste Wert liegt bei $t_1 = 900°$ mit $n = 1{,}25$. Bei der von uns vereinbarten Ordinaten-Auftragung liegt die Kurve e so dicht an der Kurve d, daß von einer gesonderten Zeichnung der ersteren Abstand genommen wurde.

Die Kurven f bis h [Hüttig und Mitarbeiter (5), Fig. 3, S. 226, Beobachter: W. Sedlatschek) geben die Auswertung der Adsorptions-Isothermen nach der Theorie von Langmuir (vgl. die Erläuterungen in Abschnitt 9 zu den Kurven f bis i der Fig. 3) wieder.

Die Kurve f stellt die Qualität der besser adsorbierenden Stellen ($= K_1$) dar. Der höchste Wert wurde bei $t_1 = 800°$ mit $K_1 = 3{,}0$, der niedrigste Wert bei 900° mit $K_1 = 0{,}25$ errechnet.

Die Kurve g gibt ein Maß für die Anzahl der besser adsorbierenden Stellen ($= \varkappa_1$) und die Kurve h ein Maß für die Anzahl der schlechter adsorbierenden Stellen ($= \varkappa_2$) an.

Die Kurven i und j [Hüttig und Mitarbeiter (5), S. 224, Fig. 2) geben auf der gleichen Grundlage und in dem gleichen Maße wie die Kurven j und k der Fig. 3 das Volumen der Kapillaren Δn von 1 Mol Fr_2O_3 an, und zwar bezieht sich die Kurve i auf die Volumina derjenigen Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 3,5 und $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen. Der höchste Wert liegt hier bei $t_1 = 700°$ mit $\Delta n = 0{,}25$, der niedrigste bei $t_1 = 900°$ mit $\Delta n = 0{,}05$. Einen ähnlichen Verlauf, jedoch mit anderen Zahlenwerten, haben diejenigen Kurven, welche sich auf die Räume beziehen, welche von Kapillaren mit dem Durchmesser 2,5 bis $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm und mit dem Durchmesser 4,5 bis $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm begrenzt werden.

Die Kurve j bezieht sich auf die Volumina derjenigen Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 1,5 und $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen. Hier liegt der höchste Wert $\Delta n = 0{,}68$ bei $t_1 = 300°$ und der niedrigste Wert $\Delta n = 0{,}06$ bei $t_1 = 800°$.

Die Kurven k bis t sind an Präparaten gewonnen worden, deren einziger ponderabler Unterschied in der Herstellung darin besteht, daß die sechsstündige Erhitzung des gesamten Ausgangspräparates nicht bei 700°, sondern bei 800° erfolgte. Die Art und Ausführung der Versuche und die graphische Darstellung der Ergebnisse ist die gleiche. Die Versuchsergebnisse sind — allerdings in einem anderen Zusammenhang — gleichfalls bei Hüttig und Mitarbeiter (5) aufgenommen.

Die Kurve *k* (Beobachter: Jeitner, S. 306, Tabelle 20) gibt so wie die Kurve *a* die magnetischen Suszeptibilitäten an. Der höchste Punkt der Kurve wurde bei $t_1 = 25^0$ mit $\chi \cdot 10^6 = 25{,}80$ gemessen, das Kurvenminimum bei $t_1 = 600^0$ entspricht einem $\chi \cdot 10^6 = 27{,}50$.

Die Kurve *l* (Beobachter: Jeitner, S. 306, Tabelle 20) gibt so wie die Kurve *b* die Schüttgewichte an.

Die Kurve *m* (Beobachter: Jeitner, S. 306, Tabelle 20) stellt die Veränderungen der Farbe auf der Grundlage des vierundzwanzigteiligen Ostwald'schen Farbatlasses dar. Bei $t_1 = 25^0$ ist die Farbe 10 *pl* bei $t_1 = 1000^0$ 13 *pi*.

Die Kurve *n* (Beobachter: Jeitner, S. 303, Tabelle 16) gibt so wie die Kurve *c* die Anzahl Millimole Methanol (= *n*) an, welche bei dem Gleichgewichtsdruck $p = 3$ mm adsorbiert wurden. Der höchste Punkt liegt bei $t_1 = 600^0$ und $n = 0{,}42$, der tiefste Punkt bei $t_1 = 1000^0$ und $n = 0{,}21$.

Die Kurve *o* (Beobachter: Jeitner, S. 303, Tabelle 16) gibt so wie die Kurve *d* die den Gleichgewichtsdrucken $p = 15$ mm zukommenden Werte an. Der höchste Punkt liegt bei $t_1 = 600^0$ und $n = 0{,}586$, der tiefste Punkt bei $t_1 = 1000^0$ und $n = 0{,}296$.

Die Kurve *p* (Beobachter: Jeitner, S. 303, Tabelle 16) gibt so wie die Kurve *e* die dem Gleichgewichtsdruck $p = 50$ mm entsprechenden Werte an. Der höchste Punkt liegt bei $t_1 = 600^0$ und $n = 0{,}845$, der tiefste Punkt bei $t_1 = 1000^0$ und $n = 0{,}478$.

Die Kurve *q* (Beobachter: Jeitner, S. 310, Fig. 25) stellt so wie die Kurve *f* die Qualität der besser absorbierenden Stellen (= K_1) dar und

die Kurve *r* (Beobachter: Jeitner, S. 310, Fig. 25) gibt so wie die Kurve *g* ein Maß für die Anzahl der besser adsorbierenden Stellen (= $\varkappa_1$) an.

Die Kurve *s* (Beobachter: Jeitner, S. 308, Fig. 24) stellt in der gleichen Weise wie Kurve *i* das Volumen (= Δn) derjenigen Kapillaren dar, deren Durchmesser zwischen 3,5 und $4{,}5 \cdot 10^{-7}$cm liegen. Der höchste Punkt liegt bei $t_1 = 400^0$ und $\Delta n = 0{,}135$, der tiefste Wert bei $t_1 = 170^0$ und $\Delta n = 0{,}05$. Einen ähnlichen Verlauf, jedoch mit anderen Zahlenwerten, haben diejenigen Kurven, welche sich auf die Räume mit den Kapillardurchmessern $(3 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-7}$ cm und $(5 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-7}$ cm beziehen.

Die Kurve *t* (Beobachter: Jeitner, S. 308, Fig. 24) stellt in der gleichen Weise wie die Kurve *j* die Volumina derjenigen Kapillaren dar, deren Durchmesser zwischen 1,5 und $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen. Hier liegt der höchtse Punkt bei $t_1 = 600^0$ und $\Delta n = 0{,}12$ und der tiefste Wert bei $t_1 = 170^0$ und $\Delta n = 0{,}08$.

Den Kurven *u*, *v* und *w* (Hüttig und Mitarbeiter (5)] liegen Versuche zugrunde, für welche ein in folgender Weise hergestelltes Eisen(III)-oxyd das Ausgangsmaterial war:

Nach dem in der quantitativen Chemie vorgeschriebenem Vorgang wurde ein Eisenhydroxydniederschlag hergestellt und dieser durch Glühen auf dem Bunsenbrenner in Eisen(III)-oxyd übergeführt. Hierauf wurde in der Achatreibschale gerieben und durch ein Drahtnetz mit 9000 Maschen/qcm hindurchgedrückt. Hiervon wurden verschiedene Anteile in der Dauer von 2 Stunden auf verschieden hohe konstante Temperaturen t_1 erhitzt und nach dem Abkühlen der Untersuchung zugeführt.

Die Kurve *u* (Beobachter: Hampel, S. 291, Fig. 19) gibt das Sorptionsvermögen gegenüber einem in wasserfreiem Methanol aufgelösten Eosin wieder. Auf der Ordinate ist die aus einer definierten Lösung adsorbierte Menge Eosin aufgetragen.

Die Kurve *v* (Beobachter: Hampel, S. 291, Fig. 19) gibt in gleicher Weise und in dem gleichen Maßstab das Sorptionsvermögen gegenüber Kongorot, das in der gleichen Konzentration wie vorher das Eosin in Methanol gelöst ist.

Die Kurve *w* (Beobachter: Hampel, S. 292, Fig. 20) stellt in der gleichen Weise wie Kurve *m* die Farbänderungen dar. Bis zu $t_1 = 600^0$ ist die Farbe unverändert 7 *pi*, um sich dann über 8 nach 9 (oberhalb $t_1 = 800^0$) zu wandeln.

Die Kurve *x* (Beobachter: H. Gossler, hier erstmalig mitgeteilt) gibt die Lösbarkeiten von Eisen(III)-oxyd in Salzsäure an. Das Ausgangsmaterial wurde aus Eisen(III)-Chlorid nach den Vorschriften hergestellt, welche für die quantitativ-analytische Bestimmung des Eisens als Fe_2O_3 Geltung haben. Das Eisenoxyd wurde 48 Stunden auf einer zwischen 850° und 900° liegenden Temperatur gehalten, hierauf eine Stunde bei Zimmertemperatur in der Achatmühle zerrieben, dann 5 Tage auf 105° gehalten und dann wieder wie vorher eine Stunde zerrieben. Die Herstellung der Präparaten-Reihe erfolgte durch Erhitzen auf verschieden hohe konstante Temperaturen $= t_1$ in der Dauer von 1 Stunde. 0,2000 g eines jeden Präparates wurden im Thermostaten bei $t_2 = 50 \pm 0{,}2^0$ während einer Stunde mit 100 ccm einer auf die gleiche Temperatur vorgewärmten Salzsäure von der Konzentration $c = 6{,}43$ Mole/Liter mit konstanter Umdrehungszahl in einem Titrierkolben gerührt und dann rasch unter der Wasserleitung gekühlt. Der

Kolbeninhalt wurde vollständig auf eine Glasfritte übergeführt und das Filter 5 mal mit 10 ccm Wasser gewaschen. Die im Filtrat vorhandene Eisenmenge wurde durch Titration nach Zimmermann-Reinhardt in einer halbmikroanalytischen Ausführung bestimmt. Hierbei wurde als Redox-Indikator Setoglauzin verwendet (0,4 ccm einer 0,1proz. wässerigen Lösung), dessen Umschlag von grüngelb nach orangegelb sehr scharf den Endpunkt der Titration angibt. In der Kurve x ist auf der Ordinate die Anzahl mg Fe_2O_3 aufgetragen, welche in Lösung gingen. Die Ergebnisse entstammen zwei verschiedenen Präparatenreihen; in der Figur sind die höheren Lösbarkeitswerte einerseits und die niederen andererseits miteinander durch eine Kurve verbunden. Der höchste Lösbarkeitswert $L = 27{,}3$ liegt bei $t_1 = 20^0$. Der niedrigste mit $L = 1{,}8$ bei $t_1 = 880^0$. — Bei Versuchen über die Abhängigkeit der Lösbarkeit von der Größe der Einwaage wurde für das gepulverte und nicht wieder vorerhitzte Präparat bei Einwaagen, welche zwischen 0,1 und 0,8 g lagen, strengste lineare Proportionalität zwischen der Größe der Einwaage und dem in Lösung gegangenen Anteil festgestellt. Es liegt also in dieser Beziehung das analoge Verhalten vor, wie es in bezug auf das Aluminiumoxyd und Titan(IV)-oxyd von uns schon früher beobachtet wurde.

Die Kurven y und z sind von Hedvall (2) an einem aus Eisen (II)-oxalat bei etwa 600° hergestelltem Fe_2O_3 beobachtet worden. Dieses Präparat hat eine mittlere Korngröße von etwa 0,005 qmm. Es wurde zu Pastillen gepreßt und dann an der Luft in der Dauer von 30 Minuten auf die Temperatur t_1 erhitzt und nach dem Abkühlen untersucht. Die Pastillen wurden von $t_1 = 1039^0$ an schwarz.

Die Kurve y (Beobachter: Hedvall, S. 43, Diagramm I) gibt die Bruchfestigkeiten der Pastillen gegen Druck an; die Auftragungen auf der Ordinate sind von oben nach unten erfolgt.

Die Kurve z (Beobachter: Hedvall, S. 43, Diagramm I) stellt die Volumabnahme („Schwindung") in Prozenten des ursprünglichen Volumens dar; auch hier sind die Werte für die Schwindung auf der Ordinate von oben nach unten aufgetragen. Als „Knietemperatur" (in unserer Figur durch einen Pfeil kenntlich gemacht) bezeichnet Hedvall diejenige Temperatur t_1, wo das starke Ansteigen von Druckfestigkeit und Schwindung einsetzt; in dem vorliegenden Fall ist die Knietemperatur bei etwa 935°.

Die Kurven a', b' und c' sind von Sauerwald und Elsner (1) an einem reinen, feinpulvrigen gepreßten Eisen(III)-oxyd ausgeführt worden. Die für diese Kurven angegebenen Eigenschaften sind auf der Ordinate von oben nach unten aufgetragen.

Die Kurve a' (Beobachter: Sauerwald und Elsner, S. 16, Fig. 1) stellt die spezifischen Zerreißfestigkeiten dar,

die Kurve b' (Beobachter: Sauerwald und Elsner, S. 17, Fig. 2) die spezifischen Druckfestigkeiten und

die Kurve c' (Beobachter: Sauerwald und Elsner, S. 17, Fig. 3) die Dichten.

Die Kurve d' [Beobachter: H. Kittel (4), entnommen Fig. 5b] stellt die Emanationsabgabe (Ordinatenauftragung von oben nach unten) eines mit RdTh indizierten Eisen(III)-oxyds nach 1stündigem Erhitzen auf die Temperatur t_1 dar. Das Ausgangs-Präparat ist durch zweistündiges Erhitzen eines Eisenoxyd-Gels auf 700° ohne nachheriges Zerpulvern hergestellt worden.

Die Kurve e' (Beobachter: O. Hahn und Senftner (3), Fig. 2) gibt in der gleichen Darstellungsweise für Vergleichszwecke die Emanationsabgabe eines Eisen(III)-oxyd-Geles bei allmählichem Erhitzen [vgl. Götte (6)].

Schrifttum zu Abschnitt 16.

1. 25. I. 1475 F. Sauerwald und G. Elsner, Z. Elektrochem. **31**, 15 (1925).
2. 26. II. 2377 J. A. Hedvall, Z. physik. Chem. **123**, 33 (1926).
3. 35. I. 1187 O. Hahn und V. Senftner, Z. physik. Chem., Abt. A **170**, 191 (1934).
4. 37. I. 1879 H. Kittel, Z. physik. Chem., Abt. A **178**, 81 (1936).
5. 39. I. 4562 G. F. Hüttig und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 209 (1938).
6. 40. II. 1102 H. Götte, Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 216 (1940).

17. α-Aluminiumoxyd (= Korund).

Die Ergebnisse der an gepulvertem Korund erhaltenen Versuchsreihen sind in der Fig. 13 dargestellt.

Die durch die Kurven a bis f dargesteliten und hier erstmalig mitgeteilten Ergebnisse wurden von W. Breuer an Präparatenreihen erhalten, deren Ausgangspräparat in folgender Weise hergestellt wurde: 250 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ Merck wurden in 750 ccm Wasser in einem Jenaer Erlenmeyerkolben gelöst und zum Sieden erhitzt. Hierzu wurde eine etwa 20proz., auf 50° vorgewärmte Ammoniaklösung tropfenweise unter ständigem Umrühren bis zu einem geringen Überschuß zugesetzt. Die dabei verwendete Ammoniaklösung wurde unmittelbar vor der Fällung durch Einleiten von Ammoniakgas in in einem ge-

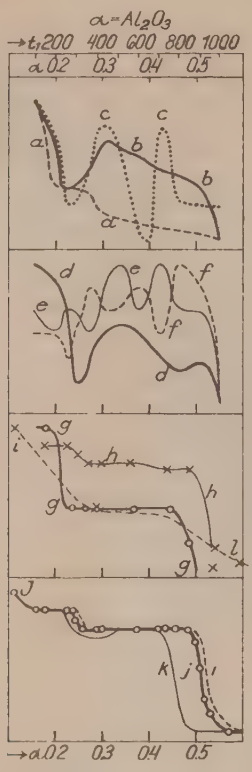


Fig. 13. Versuchsergebnisse aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag.

Kurve *a*: Gehalt an flüchtigen Fremdbestandteilen (Breuer).

b: Adsorptionsvermögen gegenüber Methanoldampf bei dem Gleichgewichtsdruck $p = 5$ mm (Breuer).

c: Qualität der besser adsorbierenden Stellen (Breuer).

d: Quantität der besser adsorbierenden Stellen (Breuer).

e: Volumen der Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 4,5 und 5,5 · 10^{-7} cm liegen (Breuer).

f: Volumen der Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 2,5 und 3,5 · 10^{-7} cm liegen (Breuer).

g: Lösbarkeiten in Salzsäure (Markus).

h: Adsorptionsvermögen gegenüber gelöstem Kongorot, $\tau_1 = 1$ Stunde (Gossler).

i: Dasselbe $\tau_1 = {}^1/_2$ Stunde (Pschera).

j: Dasselbe $\tau_1 = 1$ Stunde (Pschera).

k: Dasselbe $\tau_1 = 22$ Stunden (Pschera).

Versuchsergebnisse von Ryschkewitsch (Frankfurt a. M.).

Kurve *l*: Druckfestigkeiten.

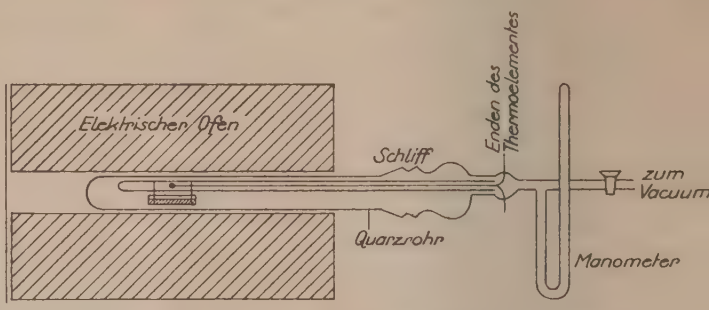


Fig. 14. Anordnung zum Vorerhitzen der Präparate auf die Temperatur t_1 im Vakuum.

brauchten Jenaer Rundkolben befindliches Wasser hergestellt. Der entstehende Niederschlag wurde eine halbe Stunde gekocht und mit insgesamt 25 Liter Wasser dekantiert. Ein zu weitgehendes Dekantieren ist zu vermeiden, da dadurch eine schleimige Beschaffenheit des Niederschlages bewirkt wird. Hierauf wurde der Niederschlag auf eine Nutsche abgesaugt, während 48 Stunden bei 110° getrocknet und dann in einer für unsere Zwecke von der Degussa in dankenswerter Weise aus reinem Korund hergestellten Reibschale mit Korund-Pistill bis zur Grießfeinheit zerrieben. Die feinsten staubförmigen Teilchen wurden durch Absieben durch ein Sieb mit 1400 Maschen/qcm entfernt und verworfen. Das verbliebene, dem Aussehen nach einheitliche Pulver wurde ohne vorangegangene Siebung in kleinen Anteilen in einem Platintiegel während 6 Stunden auf 1140° gehalten. Zu Beginn dieser Erhitzung ist eine schwache Abgabe von Stickoxyden bemerkbar. Nach dem Abkühlen wurde das Präparat in der Korund-Reibschale so lange zerrieben, bis von einer Probe über 90 Proz. durch ein Sieb mit 14000 Maschen/qcm hindurchgingen. Das Präparat wurde in einem gut verschließbaren Pulverglas gesammelt, 6 Stunden auf der Schüttelmaschine gemischt und dann zur Herstellung der Präparatenreihe verwendet. Verschiedene Anteile hiervon wurden in einem auf dem Schutzrohre des Thermoelementes aufgehängten Platinschiffchen während 1 Stunde im Vakuum auf der Temperatur t_1 gehalten. Die Anordnung ist schematisch in Fig. 14 dargestellt. Auch bei diesem Erhitzen konnte zu Beginn eine schwache Gasabgabe beobachtet werden. Der Ofen war auf eine Temperatur vorgeheizt, die soweit oberhalb t_1 lag, daß sich die Temperatur sofort nach seiner Verschiebung über das Quarzrohr auf t_1 einstellte. Nach Beendigung der Erhitzung auf die konstante

Temperatur t_1 wurde der Ofen entfernt und das Quarzrohr von außen in einem Luftstrom (Ventilator) rasch gekühlt. Schließlich ließ man in das Quarzrohr über Phosphorpentoxyd getrocknete Luft einströmen, und der Inhalt des Platinschiffchens wurde schnellstens in die Adsorptions-Apparatur übergeführt, wo bei $t_2 = 20{,}0^0$ die Adsorptions-Isothermen gegenüber Methanoldampf als Sorbens beobachtet wurden. Die Versuchsanordnung, die Ausführung der Versuche und deren Auswertung war grundsätzlich die gleiche, wie es etwa bei Hüttig und Mitarbeitern [(7), S. 237—240) angewendet wurde. Die Einzelheiten der Ergebnisse müssen bei W. Breuer (Dissertation, Deutsche Technische Hochschule, Prag 1940) eingesehen werden.

Wir müssen uns hier damit begnügen, die Ergebnisse zusammenfassend durch die Kurven *a* bis *f* wiederzugeben.

Die Kurve *a* (Breuer, hier erstmalig mitgeteilt) gibt den Gehalt an flüchtigen Fremdbestandteilen — also zweifellos Wasser — an. Trotz unserer gegenteiligen Bestrebungen mußten wir feststellen, daß bei der Vorerhitzung des Ausgangspräparates auf die Temperatur t_1 ein Gewichtsverlust stattfindet, der um so größer ist, je höher die Temperatur t_1 liegt Dies ist ein Umstand, auf welchen bei der Auswertung der Ergebnisse Rücksicht genommen werden muß. Nimmt man an, daß bei der Temperatur $t_1 = 1000^0$ der gesamte flüchtige Anteil ausgetrieben wird, so beträgt der Gehalt an flüchtigen Stoffen bei dem auf $t_1 = 100^0$ vorerhitzten Präparat = 1,8 Proz. Dies ist der höchste Punkt der Kurve *a*.

Die Kurve *b* (Breuer, hier erstmalig mitgeteilt) gibt in der gleichen Weise wie etwa die Kurve *c* der Fig 3 die Anzahl Millimole Methanol $= n$ an, welche von 1 Mol Al_2O_3 bei dem Gleichgewichtsdruck $p = 5$ mm aufgenommen werden. Der höchste Wert liegt bei $t_1 = 100^0$ mit $n = 15{,}1$, der niedrigste Wert bei $t_1 = 1000^0$ mit $n = 12{,}8$. Mit der Kurve *b* weitgehend übereinstimmend verlaufen die Kurven für den Gleichgewichtsdruck $p = 20$ mm (hier ist bei $t_1 = 100^0$ das $n = 18{,}9$ und bei $t_1 = 1000^0$ das $n = 15{,}4$) und $p = 50$ mm (hier ist bei $t_1 = 100^0$ das $n = 21{,}5$ und bei $t_1 = 1000^0$ $n = 17{,}7$).

Stellt man die Adsorptions-Isotherme innerhalb der Langmuir'schen Koordinaten dar, so liegen bei ein und demselben Präparat mit großer Genauigkeit die Punkte bis zu einem Gleichgewichtsdruck von etwa $p = 14$ mm auf einer Geraden und ebenso die Punkte, die innerhalb des Intervalls von etwa $p = 14$ bis $p = 32$ mm gemessen wurden auf einer zweiten gegen die erste in einem stumpfen Winkel anschließenden Geraden. Erst oberhalb $p = 32$ mm beginnt sich die Kurve zu krümmen. Auf dieser Tatsache gründen sich die durch Kurven *c* und *d* dargestellten Ergebnisse.

Die Kurve *c* (Breuer, hier erstmalig mitgeteilt) gibt in analoger Weise wie etwa die Kurve *f* der Fig. 3 die Qualitäten der besser adsorbierenden Stellen an. Ihre Werte bewegen sich in den Grenzen 3,0 bis 1,6.

Die Kurve *d* (Breuer, hier erstmalig mitgeteilt) gibt in analoger Weise wie etwa die Kurve *h* der Fig. 3 ein Maß ($= \varkappa_1$) für die Anzahl der besser adsorbierenden Stellen an. Die Werte liegen hier innerhalb der Grenzen 17,4 bis 14,7. Einen ganz ähnlichen Verlauf zeigen die Werte $\varkappa_2$, welche ein Maß für die Anzahl der schlechter adsorbierenden Stellen geben; die Werte für $\varkappa_2$ bewegen sich innerhalb der Grenzen 21,7 bis 18,0.

Die Kurve *e* (Breuer, hier erstmalig mitgeteilt) gibt die Anzahl Millimole Methanol ($= \Delta n$) an, welche innerhalb eines Moles Al_2O_3 in den Räumen Platz haben, welche von den Kapillaren mit dem Durchmesser 4,5 bis $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm begrenzt werden. Die Maxima liegen bei $t_1 = 500^0$ und 700^0 mit $\Delta n = 1{,}6$ und der niedrigste Wert bei $t_1 = 1000^0$.

Die Kurve *f* (Breuer, hier erstmalig mitgeteilt) bezieht sich in gleicher Weise wie die vorangehende Kurve auf die Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 2,5 und $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen. Der höchste Wert für Δn wurde bei dem bei $t_1 = 800^0$ hergestellten Präparat mit $\Delta n = 1{,}6$, der niedrigste bei dem bei $t_1 = 1015^0$ hergestellten Präparat mit $\Delta n = 1{,}1$ beobachtet.

Die Kurve *g* (Markus) gibt die Lösbarkeiten in einer definierten Salzsäure an, welche an einer Präparatenreihe beobachtet wurde, die den vorangehenden zwar ähnlich, jedoch mit diesen nicht identisch ist ($\tau_1 = 1$ Stunde). Die Einzelheiten können eingesehen werden bei Hüttig und Markus [(5), S. 281].

Die Kurve *h* (Gossler, hier erstmalig mitgeteilt) stellt das Adsorptionsvermögen gegenüber gelöstem Kongorot dar. Bei der Herstellung der Präparatenreihe wurden die bei Hüttig und Markus (Kurve *g*) gegebenen Vorschriften möglichst genau eingehalten. Bei jedem Einzelversuch wurde 0,1000 g Al_2O_3 in einem Thermostaten bei $t_2 = 19{,}8^0$ mit 500 ccm einer wässerigen Kongorotlösung (0,00652 g/1 Liter) 1 Stunde geschüttelt; hierauf ließ man eine weitere Stunde absitzen, worauf dann 10 Minuten zentrifugiert und die in der Lösung verbliebene Farbstoffmenge kolorimetrisch bestimmt wurde. Die Prozente des

zugeführten Farbstoffes, welche von dem Aluminiumoxyd aufgenommen wurden, sind auf der Ordinate aufgetragen. Der höchste Wert liegt bei $t_1 = 20$ mit 90 Proz., der niedrigste Wert bei $t_1 = 960$ mit 49 Proz. Wenn man für diese Adsorptionsversuche neue ausgedämpfte Gefäße ohne Schliffstücke und ohne Kratzer verwendet, so beträgt der Meßfehler nicht mehr als $\pm$ 0,5 Proz.

Nach Götte (4) kann auch ein kleiner Gehalt von Kieselsäure auf die Vorgänge in der festen Phase von durchaus entscheidendem Einfluß sein. Deshalb wurden die der Kurve *h* zugrunde liegenden Präparate von K. Pschera in dieser Hinsicht einer analytisch-chemischen Untersuchung unterzogen. Die quantitative Feststellung so kleiner Mengen Kieselsäure, wie sie hier in Betracht kommen, in dem Aluminiumoxyd ist auf dem üblichen Wege über das Abrauchen mit Flußsäure und konzentrierter Schwefelsäure sehr schwierig. Nach einer freundlichen Privatmitteilung des Herrn Dr. Schwarz (analytisch-chemisches Laboratorium der Poldi-Hütte Kladno) zeigt trockenes AlF_3 beim Glühen eine deutliche Flüchtigkeit, was auch mit unseren Erfahrungen bestens übereinstimmen würde. Aber auch wenn wir zur Zerstörung des AlF_3 vorerst mehrere Male mit Schwefelsäure nicht bis zur Trockene abrauchten und erst dann das Glühen vornahmen, gab auch reinstes Al_2O_3 unreproduzierbare Gewichtsverluste. Wir verdanken dem Leiter des analytisch-chemischen Laboratoriums der Poldi-Hütte Kladno, Herrn Ober-Ing. Weihrich, die Untersuchung unserer Ausgangspräparate auf dem Wege der Emissions-Spektralanalyse unter Verwendung von Vergleichspräparaten bekannten SiO_2-Gehaltes. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß die Gossler'schen Präparate größenordnungsmäßig etwa 0,05 Proz. SiO_2 enthalten und außerdem in geringen Spuren Ca, Mg, Fe und Cu. Die Gossler'schen Versuche wurden von K. Pschera in einem erweiterten Umfang wiederholt, wobei das Ausgangspräparat und die durch ein verschiedenes t_1 gekennzeichneten Präparatenreihen grundsätzlich ähnlich hergestellt wurden, wie es später Breuer (vgl. Kurven *a* bis *f*) auch getan hat. Hierbei wurde auch festgestellt, daß es auf die Beobachtungen ohne Einfluß ist, ob das Erhitzen auf die Temperatur t_1 in einem Gefäß aus Platin oder Korund (Degussa) erfolgt.

Die Kurven *i*, *j* und *k* (Pschera, hier erstmalig mitgeteilt) geben in der gleichen Darstellungsart wie Kurve *h* das Adsorptionsvermögen gegenüber gelöstem Kongorot. Es wurde eine wässerige Lösung verwendet, welche 0,0365 g Kongorot/Liter enthielt. 0,1000 g Einwaage wurden bei 19,5° mit 100 ccm der obigen Lösung versetzt, 1 Stunde geschüttelt, 2 Stunden absitzen gelassen und nach 24stündigem Stehen gegen eine Kongorotlösung, welche nur 0,0181 g/Liter enthielt, in einem Tauchkolorimeter der Firma E. Leitz kolorimetriert. Die zur kolorimetrischen Untersuchung bestimmten Lösungen von Kongorot dürfen nicht filtriert werden.

Die Kurve *i* (Pschera) stellt die Ergebnisse an einer Präparatenreihe dar, deren Vorerhitzung auf die Temperatur t_1 in der Dauer von $\tau_1 = {}^1/_2$ Stunde,

die Kurve *j* (Pschera) die gleichen Ergebnisse an einer Präparatenreihe mit $\tau_1 = 1$ Stunde und

die Kurve *k* (Pschera) mit $\tau_1 = 22$ Stunden dar. In der Fig. 13 sind die Kurven *i* und *k* nur insoweit gezeichnet, als sie nicht mit der Kurve *j* identisch sind.

Man sieht, daß der gleiche Zustand des Präparates, der z. B. nach 22stündigem Vorerhitzen bei $t_1 = 810°$ erreicht wird, auch nach 1stündigem Vorerhitzen bei $t_1 = 932°$ oder bei ${}^1/_2$stündigem Vorerhitzen bei $t_1 = 965°$ erreicht werden kann. Aus solchen Angaben errechnet sich das Temperatur-Inkrement für die in diesem Temperaturgebiet verlaufenden Vorgänge unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Arrheniusschen Gleichung [vgl. die rechnerische Grundlage bei Hüttig, Ehrenberg und Kittel (2), S. 118] zwischen 41470 und 61670 cal mit dem wahrscheinlichsten Wert von 50000 cal. Die große Unsicherheit in diesen Werten führen wir darauf zurück, daß Pschera (im Gegensatz zu Breuer) bei der Vorerhitzung der Präparate diese in den auf t_1 vorgeheizten (und nicht entsprechend überheizten Ofen) eingelegt hat, wodurch eine Senkung der Ofentemperatur von 50 bis 80° bewirkt wurde, und erst nach 10 bis 15 weiteren Minuten die Temperatur t_1 wieder erreicht wurde. Der Beginn unserer Zeitzählung für die Werte liegt aber bei der Einsenkung des Präparates in den Ofen.

In ähnlicher Weise ließ sich auch das Temperatur-Inkrement für die in dem Temperaturgebiet von etwa $t_1 = 300°$ stattfindenden Vorgänge abschätzen. Angesichts der Geringfügigkeit der Effekte begnügen wir uns mit der Feststellung, daß hier das Temperatur-Inkrement wesentlich kleiner ist.

Die Kurve *l* [Beobachter: E. Ryschkewitsch (6), S. 60] gibt für „Sintertonerde" (Korund) die Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ($= t_1$), bei welcher auch jeweils die Messungen selbst ausgeführt wurden. In

Fortsetzung der von O. Ruff angebahnten Keramik der Metalloxyde konnte Ryschkewitsch [(3); vgl. auch (1) und (8)] an Korundpulvern beobachten, daß mit dem Wachstum der Kristalle auch eine Parallelorientierung der Kristallachsen stattfindet (vgl. Abschnitt 27 und 30). Die Temperatur des fast plötzlich einsetzenden Kristallwachstums wurde bei rund $t_1 = 1800^0$ ($a = 0{,}89$) beobachtet. Die Kristallite wachsen um Hohlräume herum, so daß gerade der freie Raum ein unüberwindliches Hindernis bedeutet.

Schrifttum zu Abschnitt 17.

1. 35. II. 1932 E. Ryschkewitsch, Ber. Dtsch. keram. Ges. **16**, 111 (1935).
2. 36. II. 3510 G. F. Hüttig, M. Ehrenberg und H. Kittel, 96. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **228**, 112 (1936).
3. 40. I. 2282 E. Ryschkewitsch, Ber. Dtsch. keram. Ges. **20**, 477 (1939).
4. 40. II. 1102 H. Götte, Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 216 (1940).
5. 40. II. 2426 G. F. Hüttig und G. Markus, 116. Mitteilung, Kolloid-Z. **88**, 274 (1939).
6. 41. I. 2845 E. Ryschkewitsch, Ber. Dtsch. keram. Ges. **22**, 54 (1941).
7. 1941 G. F. Hüttig, Ch. Bittner, R. Fehser, H. Hannawald, W. Heinz, W. Hennig, E. Herrmann, O. Hnevkovsky und J. Pecher, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 221 (1941), 124. Mitteilung.
8. 1941 E. Ryschkewitsch, Keram. Rundschau, derzeit im Druck.

18. Zinkoxyd.

Die Ergebnisse über Zinkoxyd sind in der gleichen Weise wie früher in der Fig. 15 mitgeteilt.

Die Kurven *a* bis *g* [Hüttig und Mitarbeiter (2)] stellen die Ergebnisse dar, welche den Sorptions-Isothermen mit Methanoldampf als Sorptiv entnommen werden können. Das Ausgangs-Präparat wurde hergestellt, indem das käufliche „Zinkkarbonat Merck purum" während 2 Stunden in einer Platinschale auf 1000° erhitzt wurde. Hierauf wurde es in der Achatreibschale zerrieben, durch ein Netz mit 2500 Maschen/qcm durchgedrückt und während 12 Stunden mechanisch geschüttelt. Verschiedene Anteile hiervon wurden in der Dauer von 6 Stunden auf die Temperatur t_1 erhitzt. Die Ausführung der Sorptionsversuche, die Auswertung und die Form der Mitteilung sind die gleichen, wie sie beispielsweise in bezug auf die Kurven *c* bis *j* der Fig. 12 mitgeteilt sind.

Die Kurven *a* bis *c* (Beobachter: W. Sedlatschek, S. 222, Tabelle 1) geben die Anzahl Millimole Methanol (= *n*) an, welche von einem auf t_1^0 vorerhitzten Mol ZnO bei $t_2 = 20{,}0^0$ sorbiert wurden.

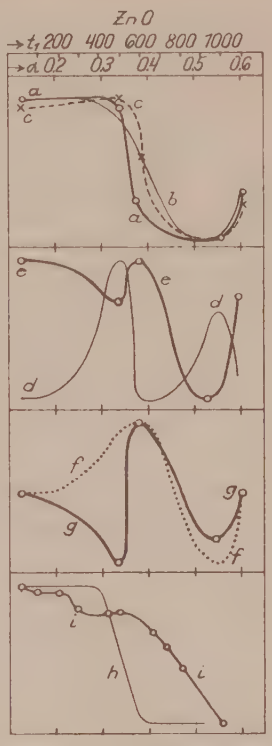


Fig. 15. Versuche aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

Kurve *a*: Adsorptionsvermögen gegenüber Methanoldampf bei dem Gleichgewichtsdruck $p = 3$ mm (W. Sedlatschek).
b: Dasselbe bei $p = 15$ mm (W. Sedlatschek).
c: Dasselbe bei $p = 50$ mm (W. Sedlatschek).
d: Qualität der besser adsorbierenden Stellen (W. Sedlatschek).
e: Quantität der besser adsorbierenden Stellen (W. Sedlatschek).
f: Volumen der Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 1,5 und $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen (W. Sedlatschek).
g: Volumen der Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 4,5 und $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen (W. Sedlatschek).
h: Adsorptionsvermögen gegenüber Eosin (Hampel).
i: Adsorptionsvermögen gegenüber Kongorot (Gossler).

Die Kurve *a* bezieht sich auf einen Gleichgewichtsdruck von $p = 3$ mm. Der höchste Wert liegt bei $t_1 = 20^0$ mit $n = 0{,}121$ und der tiefste Wert bei $t_1 = 1000^0$ mit $n = 0{,}081$.

Die Kurve *b* bezieht sich auf den Gleichgewichtsdruck $p = 15$ mm; der höchste Wert

liegt bei $t_1 = 20^0$ mit $n = 0{,}187$, der tiefste Wert bei $t_1 = 1000^0$ mit $n = 0{,}114$.

Die Kurve *c* bezieht sich auf den Gleichgewichtsdruck $p = 50$ mm; der höchste Wert liegt bei $t_1 = 500^0$ mit $n = 0{,}244$, der tiefste Wert bei $t_1 = 1000^0$ mit $n = 0{,}180$.

Die Kurve *d* (Beobachter: W. Sedlatschek, S. 226) stellt die Qualität der besser adsorbierenden Stellen ($= K_1$) dar. Die Änderungen dieser Eigenschaften bewegen sich nur innerhalb der verhältnismäßig schmalen Grenzen etwa $K_1 = 0{,}9$ bis 0,4.

Die Kurve *e* (Beobachter: W. Sedlatschek, S. 226) gibt ein Maß für die Anzahl der besser adsorbierenden Stellen; auch hier ist das Ausmaß der Veränderungen im Verlaufe einer ansteigenden Vorerhitzung verhältnismäßig gering.

Die Kurven *f* und *g* (Beobachter: W. Sedlatschek, S. 224 bzw. 225) geben auf der gleichen Grundlage und in dem gleichen Maße wie etwa die Kurven *j* und *k* der Fig. 3 das Volumen der Kapillaren Δn von 1 Mol ZnO an, und zwar bezieht sich

die Kurve *f* auf die Volumina derjenigen Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 1,5 und $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen. Die absoluten Größen und deren Schwankungen im Verlaufe der Erhitzung sind gering. Δn bewegt sich hier etwa innerhalb der Grenzen 0,02 und 0,005.

Die Kurve *g* bezieht sich auf das Volumen derjenigen Kapillaren, deren Durchmesser zwischen 4,5 und $5{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen. Hier sind die Werte noch niedriger, indem der höchste Wert bei $t_1 = 600^0$ mit $\Delta n = 0{,}011$ und der niedrigste Wert bei $t_1 = 500^0$ mit $\Delta n = 0{,}005$ liegt.

Die Kurve *h* [Beobachter: Hampel, vgl. Hüttig und Mitarbeiter (2), S. 291] gibt in der gleichen Versuchsanordnung wie für die Kurve *u* der Fig. 12 angegeben, Orientierungsversuche über das Sorptionsvermögen gegenüber Eosin

Die Kurve *i* (Beobachter: H. Gossler, hier erstmalig mitgeteilt) stellt das Sorptionsvermögen gegenüber gelöstem Kongorot dar. 100 g Zinkoxyd pro analysi von Merck wurden in Salzsäure gelöst und mit so viel Ammoniumhydroxyd versetzt, daß sich ein kleiner Anteil des gebildeten Niederschlages wieder auflöste. Der filtrierte und gut gewaschene Niederschlag wurde bei 110° getrocknet, dann mehrfach zerrieben, in Wasser aufgeschlämmt, neuerdings dekantiert, filtriert und getrocknet. Hierauf wurde er 6 Stunden bei 450°, 6 Stunden bei 775° und 1 Stunde bei 1030° gehalten. Nach dem Auskühlen wurde das gelbstichige Präparat zerrieben, wobei es eine braungelbe Farbe annahm [über die Eigenschaftsänderungen bei der „Kaltbearbeitung von Zinkoxyd" vgl. Tammann (1)]. Hierauf wurden verschiedene, gleich große Anteile in der Dauer von 1 Stunde (+ einer Anheizungszeit von 10 bis 15 Minuten) auf einer konstanten Temperatur t_1 gehalten. Die Ausführung der Sorptionsversuche ist die gleiche, wie sie in bezug auf das Aluminiumoxyd (Kurve *h* der Fig. 13) mitgeteilt ist. Die auf der Ordinate aufgetragenen Prozente des adsorbierten Kongorots liegen zwischen 67,5 (bei $t_1 = 20^0$) und 3 (bei $t_1 = 1000^0$).

Schrifttum zu Abschnitt 18.

1. 33. I. 1242 G. Tammann, Naturwiss. **20**, 958 (1932).
2. 39. I. 4562 G. F. Hüttig und 10 Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 209 (1938), 110. Mitteilung.

19. Berylliumoxyd.

Alle in diesem Abschnitt aufgenommenen Versuchsergebnisse sind von F. Jeitner beobachtet worden [Hüttig und Mitarbeiter (1), S. 302 bis 312]. Das Berylliumoxyd wurde also zunächst während 3 Stunden auf 1000° gehalten und nach dem Abkühlen gut zerrieben. Hiervon wurden verschiedene Anteile in der Dauer von 6 Stunden auf der Temperatur t_1 gehalten und nach dem Abkühlen der Untersuchung zugeführt. Die Ergebnisse sind in der Fig. 16 aufgenommen.

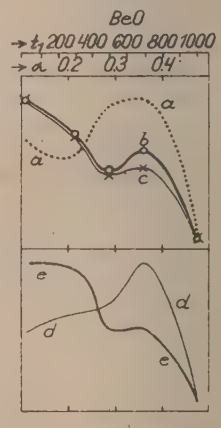


Fig. 16. Versuche aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

Kurve *a*: Schüttgewichte, auf der Ordinate von oben nach unten aufgetragen (Jeitner).
b: Adsorptionsvermögen gegenüber Methanoldampf bei dem Gleichgewichtsdruck $p = 3$ mm (Jeitner).
c: Dasselbe bei $p = 15$ mm (Jeitner).
d: Qualität der besser adsorbierenden Stellen (Jeitner).
e: Quantität der besser adsorbierenden Stellen (Jeitner).

Die Kurve *a* stellt die Schüttgewichte (= Gewicht von 1 ccm des geschütteten und geschüttelten Pulvers = ϱ) dar, wobei die Auftragung auf der Ordinate von oben nach unten erfolgt ist. Die Werte für ϱ bewegen sich innerhalb der Grenzen 0,636 (bei $t_1 = 700^0$) und 0,694 (bei $t_1 = 1000^0$).

Die Kurven *b* und *c* geben die Anzahl Millimole Methanol (= *n*) an, welche von 1 Mol BeO bei $t_2 = 23{,}0^0$ sorbiert wurde.

Die Kurve *b* bezieht sich auf einen Gleichgewichtsdruck $p = 3$ mm; der höchste Wert liegt bei $t_1 = 25^0$ mit $n = 0{,}302$, der tiefste Wert bei $t_1 = 1000^0$ mit $n = 0{,}210$.

Die Kurve *c* bezieht sich auf einen Gleichgewichtsdruck $p = 15$ mm; der höchste Wert liegt bei $t_1 = 25^0$ mit $n = 0{,}370$, der tiefste Wert bei $t_1 = 1000^0$ mit $n = 0{,}278$.

Die Kurve *d* stellt die Qualität der besser adsorbierenden Stellen (= K_1) dar. Das Maximum bei $t_1 = 700^0$ entspricht etwa einem $K_1 = 2{,}7$ und bei $t_1 = 1000^0$ ist $K_1 = 1{,}8$.

Die Kurve *e* gibt ein Maß für die Anzahl der besser adsorbierenden Stellen = $\varkappa_1$.

Das bis $t_1 = 700^0$ beobachtete Volumen der Kapillaren zeigt innerhalb dieses Beobachtungsgebietes keine merklichen Veränderungen, nur das in den breiten Kapillaren (Durchmesser $5 \pm 0{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm) sich befindliche Volumen zeigt zwischen $t_1 = 500^0$ und 700^0 eine geringfügige Vergrößerung

Schrifttum zu Abschnitt 19

1. 39. I. 4562 G. F. Hüttig und Mitarbeiter, 110. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 209 (1938).

20. Kupfer (II)-oxyd.

Sauerwald und Elsner (1) haben an einem Kupfer(II)-oxyd mit einem Gehalt von 0,04 Proz. Unlöslichem und 0,096 Proz. Blei den Verlauf der Frittung verfolgt. Die beobachteten Eigenschaften und die Versuchsanordnung sind die gleichen wie in bezug auf die Kurven *a'*, *b'* und *c'* der Fig. 12. Die Ergebnisse sind in der Fig. 17 mitgeteilt.

Die Kurve *a* (Beobachter: Sauerwald und Elsner, S. 16, Fig. 1) stellt die spezifischen Zerreißfestigkeiten dar.

Die Kurve *b* (Beobachter: Sauerwald und Elsner, S. 17, Fig. 2) die spezifischen Druckfestigkeiten an dem mit 1500 kg/qcm vorgepreßtem Kupfer(II)-oxyd.

Die Kurve *c* (Beobachter: Sauerwald und Elsner, S. 17, Fig. 3) die Dichten.

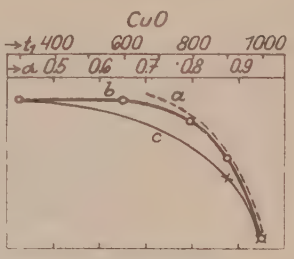


Fig. 17. Versuchsergebnisse von Sauerwald und Elsner (Ordinatenauftragung von oben nach unten).
Kurve *a*: Spezifische Zerreißfestigkeiten.
b: Spezifische Druckfestigkeiten.
c: Dichten.

Schrifttum zu Abschnitt 20.

1. 25. I. 1475 F. Sauerwald und G. Elsner, Z. Elektrochem. **31**, 15 (1925).

21. Eisen(II, III)-oxyd.

In der gleichen Weise wie an dem Kupfer(II)-oxyd (vgl. Abschnitt 20) [Sauerwald und Elsner (1)] wurden Untersuchungen an Eisen-(II, III)-oxyd ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der Fig. 18 aufgenommen.

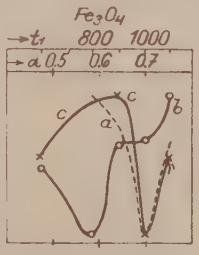


Fig. 18. Versuchsergebnisse von Sauerwald und Elsner (Ordinatenauftragung von oben nach unten).
Kurve *a*: Spezifische Zerreißfestigkeiten.
b: Spezifische Druckfestigkeiten.
c: Dichten.

Aus der chemischen Analyse und der Gasentwicklung während des Glühens ist zu ersehen, daß diese Versuche an einem sehr verunreinigten und wenig definierten Fe_3O_4 durchgeführt wurden.

Die Kurve *a* (Beobachter: Sauerwald und Elsner, S. 16, Fig. 1) stellt die spezifischen Zerreißfestigkeiten dar,

die Kurve *b* (Beobachter: Sauerwald und Elsner, S. 17, Fig. 2) die spezifischen Druckfestigkeiten,

die Kurve *c* (Beobachter: Sauerwald und Elsner, S. 17, Fig. 3) die Dichten.

Schrifttum zu Abschnitt 21.

1. 25. I. 1475 F. Sauerwald und G. Elsner, Z. Elektrochem. **31**, 15 (1925).

22. Aluminium.

In der gleichen Weise wie an dem Kupfer(II)-oxyd (Abschnitt 20) und dem Eisen(II, III)-oxyd (Abschnitt 21) haben Sauerwald und Elsner (1) auch Untersuchungen an dem gewöhnlichen käuflichen Aluminiumpulver durchgeführt. Die Vorerhitzung erfolgte im Wasserstoffstrom. Die Ergebnisse sind in der Fig. 19 mitgeteilt.

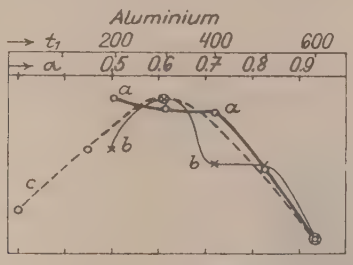


Fig. 19. Versuchsergebnisse von Sauerwald und Elsner (Ordinatenauftragung von oben nach unten).

Kurve *a*: Spezifische Festigkeit.
b: Dichten.

Versuchsergebnisse aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie, Prag.

Kurve *c*: Adsorptionsvermögen gegenüber Methanoldampf bei $p = 5$ mm (Freitag).

Die Kurve *a* (Beobachter: Sauerwald und Elsner, S. 17, Fig. 5) stellt die spezifischen Festigkeiten dar.

Die Kurve *b* (Beobachter: Sauerwald und Elsner, S. 17, Fig. 5) die Dichten.

Die Kurve *c* (Beobachter: Freitag, bisher unveröffentlichte Versuche) stellt das Adsorptionsvermögen gegenüber Methanoldampf eines sehr reinen Aluminium-Pulvers bei dem Gleichgewichtsdruck $p = 5$ mm dar. Das Aluminium-Pulver wurde während 2 Stunden im Vakuum auf die Temperatur t_1 vorerhitzt und dann wurden in dem gleichen Gefäße (also ohne jede dazwischen liegende Berührung mit Luft) die Adsorptionsversuche bei $t_2 = 20{,}0°$ C vorgenommen.

Schrifttum zu Abschnitt 22.

1. 25. I. 1475 F. Sauerwald und G. Elsner, Z. Elektrochem. **31**, 15 (1925).

23. Natriumchlorid.

In der Fig. 20 sind die Zerreißfestigkeiten dargestellt, welche H. G. Müller [(2), Fig. 2; vgl. auch die Darstellung bei Burgers (3), § 25] an Preßkörpern aus Natriumchlorid beobachtete. Ausgangsmaterial war ein sehr reines feinkörniges Natriumchlorid; die Kantenlänge der einzelnen Körner lag innerhalb der Grenzen 0,23 bis

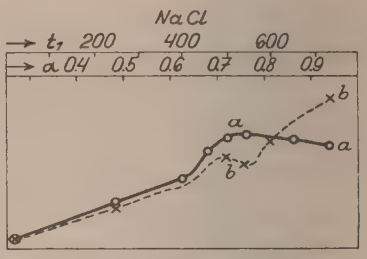


Fig. 20. Versuche von H. G. Müller.

Kurve *a*: Zerreißfestigkeit nach 12stündigem Vorerhitzen.
b: Dasselbe nach 1stündigem Vorerhitzen.

0,28 mm. Daraus wurde der Preßkörper hergestellt, indem 0,7 g bei 150° C mit 3525 kg/qcm Druck in der Dauer von einer Minute gepreßt wurde. Hierauf wurden die erhaltenen Pastillen auf die Temperatur t_1 vorerhitzt, und zwar bezieht sich

die Kurve *a* auf eine Vorerhitzungsdauer von 12 Stunden,

die Kurve *b* auf eine solche von 1 Stunde.

Die Zerreißfestigkeiten wurden nach dem Abkühlen offenbar auf Zimmertemperatur bestimmt. Der Festigkeitsabfall (Kurve *a*, oberhalb etwa 520°, also $\alpha = 0{,}75$) liegt im Gebiete nachgewiesener Kornvergröberung und muß demnach mit eben dieser Kornvergröberung zusammenhängen. Es liegen auch Versuchsreihen über die Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit von der Vorerhitzungsdauer bei konstanter Temperatur $t_1 = 550°$ und 740° C vor. [Vgl. auch die Abhandlungsreihe von Lowry und Hemmings (1) über die Eigenschaften von Pulvern.]

Schrifttum zu Abschnitt 23.

1. 20. IV. 400 T. M. Lowry und F. C. Hemmings, J. Soc. Chem. Ind. **39**, T. 101.
2. 36. I. 2291 H. G. Müller, Z. Physik **96**, 321 (1935).
3. 41. II. 1123 W. G. Burgers, „Rekristallisation, verformter Zustand und Erholung" (Leipzig 1941).

24. Organische Stoffe und Gläser.

F. H. Müller (Leipzig) hat in einer Diskussion [vgl. Hüttig (12), S. 230] auf die von ihm bei 300° an Polystyrolmehl beobachteten Frittungsvorgänge hingewiesen, welche er als ein Verwachsen („Verfilzen") der aufeinander liegenden Polystyrolteilchen an ihren Oberflächen, infolge der Wärmebewegung der Fadenmoleküle deutet. Fraglos sind die zwischen Gewebefasern wirkenden Adhäsionskräfte als erste Stadien des

Frittungsvorganges aufzufassen. Jenckel und Lagally (8) finden für Polystyrolfäden ein Maximum der Zugfestigkeit bei 50°.

Ich verdanke ferner Herrn Dr. H. Rudolph (Frankfurt a. M.) den Hinweis auf die durch starre Verbindung von Körnern zu porösen Gefügen entstandenen Filtersteine, wobei insbesondere die aus organischen Stoffen bestehenden Flexolithfilter hier interessieren [H. Rudolph (6, 7), H. Lehmann (10)]. Die Polymerisationsvorgänge, namentlich wenn sie in das Gebiet kolloider Dimensionen und darüber hinaus gelangen, sind — insofern sie ohne Anwesenheit einer zweiten Komponente verlaufen — Vorgänge, welche in kinetischer Beziehung als letzte Stadien des Frittungsverlaufes anzusprechen sind.

Trotzdem also die reinen (vor allem also auch in Abwesenheit eines flüssigen Mediums stattfindenden) Frittungsvorgänge ein Interesse haben könnten, fehlt es an kinetischen Untersuchungen, namentlich auch an einfachen organischen Stoffen, so gut wie vollständig. Tammann (3) gibt für Kohlenstoffverbindungen die Temperatur des Beginns des Zusammenbackens mit $\alpha = 0{,}90$ an, also einen vergleichsweise sehr hohen Wert, wenn man bedenkt, daß für Salze $\alpha = 0{,}57$, für Metalle sogar $\alpha = 0{,}33$ von ihm angegeben wird (vgl. Abschnitt 25). Man kann vermuten, daß die kinetischen Konstanten (vgl. Abschnitt 32) für die Kohlenstoffverbindungen stärker von konstitutiven Faktoren beeinflußt sind als die anorganischen Körper; insbesondere dürften Doppelbindungen die Frittungs-(Polymerisations-)vorgänge begünstigen.

Eine eingehende Monographie über die als Filter verwendeten Frittungskörper aus Quarz, Porzellan und insbesondere Glas bringt P. H. Prausnitz (4); [vollständige Literaturübersicht bis 1928: Hüttig (2)]; bei dem Zusammenbacken innerhalb von Glaspulvern haben wir es bereits mit einem Übergang von der hier behandelten Reaktionsart 1 der Sippe A der Klasse I zu der Reaktionsart 7 der gleichen Sippe und Klasse zu tun [vgl. Hüttig (11), S. 261 und 263]. Auch hier haben die technisch verwertbaren Zwischen-Zustände eine sehr eingehende Untersuchung und Beschreibung erfahren, wohingegen über den Verlauf der Frittung in der Literatur so gut wie nichts bekanntgegeben wurde.

* * *

Schließlich sei noch auf einige technisch wichtige Stoffe hingewiesen, über welche das derzeit vorliegende meist recht umfangreiche Schrifttum gleichfalls nur wenige Anhaltspunkte über die Kinetik des Vorganges gibt: Karbide, Graphit, Niob und Tantal [Becker 1933, Balke (5)], ferner die Untersuchungen von Sauerwald (1) über Kobalt, Silber und Zink.

Schrifttum zu Abschnitt 24.

1. 22. III. 861 F. Sauerwald, Z. anorg. allg. Chem. **122**, 277 (1922).
2. 29. I. 1380 G. F. Hüttig, Chim. et. Ind. **20**, 1034 (1928).
3. 31. II. 527 G. Tammann, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Chemie Nr. 5, 227 (1930).
4. 33. I. 1176 P. H. Prausnitz, Glas- und keramische Filter (Leipzig 1933).
5. 38. II. 2834 C. W. Balke, Ind. Engng. Chem. **30**, 251 (1938).
6. 39. II. 537 H. Rudolph, Schweiz. P. 200744, Kl. 81, Veröffl. 16. 1. 1939.
7. 39. II. 705 H. Rudolph, Ber. Dtsch. keram. Ges. **20**, 200 (1939).
8. 40. I. 3069 E. Jenckel und P. Lagally, Z. Elektrochem. **46**, 186 (1940).
9. 1940 H. Rudolph, Keram. Rundschau **48**, Nr. 43 (1940).
10. 1940 H. Lehmann, Keram. Rundschau **48**, Nr. 34 (1940).
11. 41. II. 2 G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **94**, 258 (1941).
12. 1941 G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **96**, 227 (1941).

Zusammenfassung (zum 2. Teil).

Es wird eine möglichst vollständige Zusammenstellung der derzeitig experimentell ermittelten Kenntnisse über diejenigen Veränderungen gegeben, welche ein chemisch einheitliches Pulver im Verlaufe einer allmählich ansteigenden Temperatur erleidet. Die Gegenstände dieser Beobachtungen sind Pulver aus Cu, Fe, Sn, Pb, Au, Ni, Mo, W, Fe_2O_3, Al_2O_3, ZnO, BeO, CuO, Fe_3O_4, Al, NaCl, organische Stoffe und Gläser. Der Verlauf der Frittungen wird verfolgt durch Messungen von elektromotorischen Kräften, Lösbarkeiten und chemischen Umsetzungen mit verschiedenen flüssigen Medien, Adsorptions-Isothermen gegenüber Methanoldampf und den daraus erhaltenen Rechenwerten, Dichten im Vakuumpyknometer, Schüttvolumen, katalytischen Wirkungen, elektrischen Widerständen, Gas-Abgaben, Festigkeiten, Härten, Kornvergrößerungen auf mikroskopischem und röntgenspektroskopischem Wege, Adsorptionsvermögen gegenüber gelösten Farbstoffen u. a. m.

(3. Teil folgt.)

Aus dem ehemaligen Physikalisch-chemischen Institut der Universität Cluj, Rumänien.

Beiträge zur Kenntnis der Struktur der Flüssigkeiten in der Kapillarschicht.

Von Dan Rădulescu (Bukarest). (Eingegangen am 25. September 1941)

§ 1. Einleitung. Die vorliegende Arbeit stellt eine kurze Zusammenfassung dar und einen hoffentlich nur vorläufigen Abschluß einer Reihe von breitangelegten Arbeiten über diesen Gegenstand, die infolge äußerer Umstände eine Unterbrechung erfahren haben. Da die Fortsetzung dieser Arbeiten somit in Frage gestellt wurde, erscheint es angebracht, hier ebensowohl eine Übersicht des Arbeitsplanes und der schon gewonnenen Ergebnisse, als auch der Perspektiven zu geben, die das Erreichte für die weitere Bearbeitung des Gebietes eröffnet.

§ 2. Das eingehende Studium der Elementarvorgänge bei der Kapillaradsorption der Dämpfe reiner Flüssigkeiten an aktiver Kohle führte zu mehreren prinzipiell neuen Ergebnissen, deren Bedeutung für die gesamte Kapillarchemie eine nähere Begründung rechtfertigt.

Bekanntlich besitzt jede feste Oberfläche das Vermögen, die Moleküle aller gasförmigen Stoffe „adhäsiv" zu adsorbieren. Es bildet sich zuerst eine diskontinuierliche monomolekulare Schicht vom Dampfdruck 0 mm, deren Vorhandensein, ebensowohl bei Dämpfen wie bei echten Gasen (d. h. oberhalb der kritischen Temperaturen) sichergestellt ist. Der Prozeß schreitet dabei noch weiter fort, mit immer verminderter adhäsiver Kraft, d. h. mit steigender „Sublimationsspannung"[1]), bis eine mehr oder weniger zusammenhängende monomolekulare Schicht entsteht. Diese Schicht heißt die „adhäsive Adsorptionsschicht" und darf weder als Gas noch als Flüssigkeitsschicht betrachtet werden. Denn in dieser heterogenen Adhäsionsschicht werden die adsorbierten Moleküle von ähnlichen Kräften zusammengehalten wie bei der Bildung der chemischen Komplexe. Wegen dieses fast starren Zustandes wäre diese „adhäsive Schicht" besser einem festen Körper, der einen Sublimationsdruck aufweist, als einer Flüssigkeit gleichzustellen. Dieser eigenartige Zustand der Materie in der adhäsiven Schicht wird deshalb als ein neuer Zustand, der „adsorbierte Zustand", der Materie bezeichnet[2]).

§ 3. Bei den permanenten Gasen bleibt der Adsorptionsvorgang beim ersten Stadium stehen, d. h. die Adsorption geht nur bis zur Bildung einer mehr oder weniger zusammenhangslosen Monomolekularschicht. Dagegen schreitet der Prozeß bei Dämpfen weiter fort, zuerst bis zur Ausbildung einer vollkommen zusammenhängenden „Benetzungsschicht", um dann in das neue, uns besonders interessierende Gebiet der echten Kapillaradsorption überzugehen.

Dort wo die benetzten Oberflächen sich berühren oder molekularnah zueinander stehen, fließen die Benetzungsschichten zusammen und bilden elementare, konkave Meniskusanfänge, deren Krümmungsradien nur kleine Multipla des Molekulardurchmessers darstellen. Nun aber wissen wir, daß konkave Flüssigkeitsschichten einen um so kleineren Dampfdruck aufweisen, je kleiner der Krümmungsradius ist. Wie Dan Rădulescu und S. Ţilenschi eingehend begründen konnten[3]), gilt bis zu den kleinsten Krümmungsradien fast unumschränkt die Kelvin-Helmholtz'sche thermodynamische Beziehung:

$$\ln p_r = \ln P - \frac{2SM}{RTD} \cdot \frac{1}{r}, \qquad (1)$$

wo p_r der Dampfdruck über einem Meniskus vom Krümmungsradius r, P der Sättigungsdruck der reinen Flüssigkeit, S die Kapillarkonstante der Flüssigkeit bei der betreffenden Temperatur, D die Dichte der Flüssigkeit und r der Krümmungsradius bedeuten.

Es ist nun klar, daß in Gegenwart des Dampfes der Flüssigkeit bei einem bestimmten Dampfdruck p eine Kondensation innerhalb der kleinen Kapillaren erfolgen muß, bis alle Kapillaren mit einem p_r kleiner als p vollkommen ausgefüllt werden. Dieses Gebiet heißt das Gebiet der „echten Kapillaradsorption", dessen Gesetzmäßigkeiten klar und durchsichtig in ihrem Mechanismus dastehen. Es möge, bevor wir weiter gehen, einiges Nähere darüber vorausgeschickt werden. Zuerst ist, wie Rădulescu und Ţilenschi erneut bewiesen haben, ein noch so unregelmäßiges Kapillargebilde (wie ein Körnerhaufen aktiver Kohle z. B.), von diesem Standpunkte aus, einem System von unendlich vielen regelmäßigen zylindrischen Kapillarräumen gleichzustellen, deren Durchmesser kontinuierlich wächst.

[1]) Über die Berechtigung dieser Auffassung siehe weiter unten.

[2]) Kassel, Erg. exakt. Naturwiss. **6**, 104 (1927)

[3]) Rădulescu und Ţilenschi, Z. physik. Chem., Abt. A **179**, 210 (1937).

Betrachten wir nun ein solches System von regelmäßigen Kapillaren, in denen nur eine kleine Strecke mit Flüssigkeit gefüllt wäre. Das System möge in einem geschlossenen Behälter im Thermostat sich befinden. Selbstverständlich ist ein solches System nicht im Gleichgewicht: es erfolgt sofort eine lebhafte isotherme Destillation der Flüssigkeit, von den dickeren Kapillaren zu den engeren. Der Vorgang dauert so lange, bis die kleinsten Kapillaren der Reihe nach ausgefüllt und keine ungleichmäßigen Menisken mehr im System vorhanden sind. Das heißt, das Gleichgewicht wird erst dann erreicht, wenn eine einzige Größe von Kapillaren noch mit Flüssigkeit unvollständig erfüllt ist, während die größeren leer und die kleineren ausgefüllt sind. Ein bestimmter Dampfdruck entspricht also einem einzigen Kapillarradius, der durch die Gleichung (1) eindeutig bestimmt wird.

Jetzt können wir zu der Besprechung der sogenannten Adsorptions- und Desorptionsisothermen übergehen, die die Grundlagen unserer Studien und theoretischen Schlußfolgerungen bilden.

Nehmen wir eine bestimmte Menge G aktiver Kohle, die sich in einem kleinen hitzebeständigen, geschlossenen Behälter befindet, der in einem Thermostaten bei gleichbleibender Temperatur gehalten wird und vorher bei Rotglut im hohen Vakuum von Gasen und Dämpfen befreit wurde. Lassen wir nun in dem Kohlebehälter der Reihe nach sehr kleine Mengen a von gesättigtem Dampf einer bestimmten reinen Flüssigkeit hineintreten und stellen wir den jeweiligen Dampfdruck über der Flüssigkeit fest.

Wenn wir die Menge $\frac{a}{G}$ als Abszisse und die jeweiligen Drucke p_r als Ordinaten auftragen, erhalten wir die sogenannte „Adsorptionsisotherme". Es ist nach obigem klar, daß jedem p_r-Wert auf der Ordinate tatsächlich ein einziger bestimmter Krümmungsradius entspricht.

Man kann aber auch umgekehrt vorgehen: man entnimmt, bei derselben Temperatur der Kohlenmenge G, die mit Flüssigkeit bis zum Sättigungsdruck gesättigt wurde, kleine Mengen von Dampf a und bestimmt den jeweiligen Druck p_r. Man erhält so die „Desorptionsisotherme". Da der Vorgang nach obigem ein rein physikalischer und vollkommen reversibler ist, überdecken sich beide Kurven in ihrem ganzen Verlauf genau.

Da nun in einem festen Adsorbenten die Porenweite eine kontinuierliche Reihe darstellt, sollte man nach obigem erwarten, daß auch die Isothermen kontinuierliche Kurven seien. Dies kann aber, bei näherer Betrachtung, in einem bestimmtem Gebiet nicht mehr stimmen, wie zum ersten Male von Rădulescu und Ţilenschi[4]) gezeigt wurde.

§ 4. Die Unstetigkeit der Desorptionsisothermen. Betrachten wir den Anfang der Kapillaradsorption sofort nach der Ausbildung der Benetzungsschicht und der ersten Elementarmenisken. Es ist klar, daß zur Ausbildung eines Kapillarmeniskus nur ganze Moleküle beitragen können, d. h. also, daß die Dimensionen dieser Menisken keine kontinuierliche Reihe darstellen können, sondern sich sprungweise um je einen Molekulardurchmesser verändern müssen. Natürlich ändern sich dann auch die entsprechenden p_r-Werte sprungweise um bestimmte Beträge.

Um nun den Vorgang quantitativ zu erfassen, nehmen wir den folgenden Weg: bei benetzten Kapillaren sind die Krümmungsradien der Menisken den Radien der Kapillaren gleich. Es folgt unmittelbar aus diesem bekannten physikalischen Gesetz, daß die möglichen wirklichen Kapillarradien nur ganze Multipla des Molekularradius darstellen können[5]). Das heißt aber, daß mindestens die Anfänge der Adsorptions- und Desorptionsisothermen diskontinuierlich sein und einen treppenförmigen Verlauf zeigen müssen, entsprechend der Fig. 1.

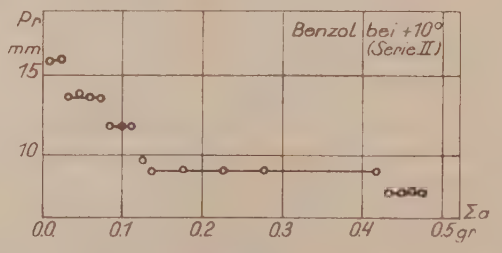


Fig. 1. Desorptionsisotherme des Benzols nach Rădulescu und Tilenschi.

Aus den p_r-Werten, die den treppenförmigen Absätzen entsprechen, und den daraus errechneten Werten der Kapillarradien dürften sich dann die „scheinbaren Molekularradien", d. h. die Abstände der Molekülzentren in guter Annäherung berechnen lassen, da die Differenz zweier benach-

[4]) a. a. O.

[5]) Dies bedeutet, wie man sieht, eine Vernachlässigung der Packungseffekte, deren Berücksichtigung sich bei Dan Rădulescu und Fluor Rădulescu, Kolloid-Z. 87, 241 (1939) und Fluor Rădulescu's Dissertation (Cluj 1938) zu finden ist.

barter r-Werte gleich dem Abstand der Moleküle in der Flüssigkeit sein sollten. Wie Rădulescu und Ţilenschi es experimentell zeigen konnten, fanden diese Voraussagen der Theorie ihre volle experimentelle Bestätigung.

§ 5. Die Verdichtung der Flüssigkeit in den paucimolekularen Kapillarmenisken. Die quantitative Verfolgung der Vorgänge brachte aber ein überraschendes Ergebnis, dessen weittragende Bedeutung uns bald klar wurde. Die sehr genauen Messungen ergaben für die Abstände der Molekülzentren in den kleinen Kapillaren durchweg kleinere Werte als die sicher errechneten Abstände der Moleküle in der Flüssigkeit.

Um die Sachlage dem Verständnis näherzubringen, nehmen wir ein Molekülgramm einer reinen Flüssigkeit. Darin sind $N = 6{,}05 \cdot 10^{23}$ Moleküle. Jedem Molekül entspricht dann ein Elementarwürfel von der Seitenlänge

$$L = \frac{Vm}{N}, \qquad (2)$$

wobei L den mittleren Abstand der Molekülzentren und $L/2$ den „scheinbaren Radius" R des einzelnen Moleküls darstellen. Der so erhaltene L-Wert ist nun eine untere Grenze, denn bei der Berücksichtigung der sogenannten „dichtesten Packung" bekommen wir einen um 1,22 höheren Wert $L' = 1{,}22 \cdot L$, $R' = 1{,}22 \cdot R$.

Die aus den Absätzen der Kurven errechneten R-Werte waren aber durchweg viel kleiner als R bzw. R', wie aus der Tabelle I ohne weiteres zu ersehen ist.

Tabelle I.

Substanz	$T_{abs.}$	Ber. $R \cdot 10^{-9}$ cm	$R' \cdot 10^{-9}$	aus den Absätzen berechnet $\varrho \cdot 10^{-9}$ cm^{-1}
Benzol	283,2	26,3	32,0	20,6 — 21,0
Benzylchlorid	290,2	28,7	35,1	18,1
Tetrachlorstoff	298,2	27,2	33,6	21,5

Wie man sieht, sind die Abstände der Molekülzentren um mehr als ein Drittel kleiner in den Kapillarräumen als in der normalen Flüssigkeit.

Die Flüssigkeit ist also in den sehr kleinen Kapillarräumen stark verdichtet.

§ 6. In der Kapillarschicht sind die Moleküle so stark verdichtet, daß ihre Wirkungssphären sich berühren. Bei näherer Betrachtung erwies sich der aus den Absätzen berechnete Wert des Molekularradius des Benzols identisch mit dem Radius der Wirkungssphäre dieser Substanz, der ziemlich übereinstimmend von verschiedenen Forschern nach verschiedenen Methoden bestimmt worden ist[7]).

Der nach den Landolt-Börnstein-Tabellen und nach den Berechnungen N. Bărbulescus für Benzol errechnete ϱ-Wert beträgt $21{,}1 \cdot 10^{-9}$ cm^{-1}, also praktisch derselbe Wert, wie er sich aus den Meßergebnissen Rădulescu's und Ţilenschi's ergibt.

Was bedeutet nun die „Wirkungssphäre", die hier gemessen wird? Sie stellt den Querschnitt der umhüllenden Revolutionsfläche dar, in der die Moleküle genau hineinpassen und in der sie sich mindestens in einer Richtung frei um die eigene Achse drehen können. Der gemessene Wirkungsradius ist dann eben der Radius des kreisförmigen Querschnitts dieser Revolutionsfläche.

Die Übereinstimmung der nach beiden Methoden errechneten ϱ-Werte würde also besagen, daß in den Kapillarräumen die Moleküle so dicht aneinander gedrängt sind, daß ihre Wirkungsflächen sich fast berühren.

Das Ergebnis war so interessant, daß es sich empfahl, bevor man weiter ging, die Zuverlässigkeit der Meßmethoden und der Meßergebnisse einer strengen Prüfung zu unterziehen.

Zuerst wurde die Zuverlässigkeit der speziellen, hierzu verwendeten Meßmethoden des Dampfdruckes einer eingehenden, langwierigen Prüfung seitens Frau Maria Alexa unterzogen[8]), dann auch die übrigen Konstanten und Messungen einer ebenso sorgfältigen Untersuchung seitens D. Rădulescu[9]), wodurch die Zuverlässigkeit der Methoden und der Ergebnisse sichergestellt und neuere, noch bequemere Meßmethoden und Apparate ausgearbeitet wurden[10]).

Wir gaben uns damit nicht zufrieden. Wir trachteten zur sicheren Fundierung der Ergebnisse auch thermodynamische Beweise dafür zu erbringen. Wir stellten hierzu folgende Betrachtungen an: sind die Moleküle in den paucimole-

[7]) N. Bărbulescu, Bul. Soc. Ştiinte Cluj **8**, 462 (1936).

[8]) Marie Alexa, Bul. Soc. Chim. Rômania **19**, 275 (1939).

[9]) Fluor Rădulescu, Kolloid-Z. **87**, 280 (1939); Dan Rădulescu und F. Rădulescu, Kolloid-Z. **87**, 241 (1939).

[10]) Bul. Chim. pura şi apl. Soc. română Ştiinte (2) **1**, 38 (1939).

kularen Kapillaren bis zur Berührung ihrer Wirkungssphären aneinandergerückt, dann ist darin die kinetische Energie der Moleküle viel kleiner als in der normalen Flüssigkeit, infolgedessen muß die Wärmetönung der Verdampfung bedeutend größer sein als für die normale Flüssigkeit. Die Wärmetönung läßt sich nun für jede Porenweite mit Hilfe der Reaktionsisochore in bekannter Weise tensimetrisch bestimmen. Die Meßergebnisse bestätigten die Erwartungen der Theorie ausgezeichnet, wie die Tabelle II es eindrucksvoll zeigt. Die U-Werte und die latente Verdampfungswärme werden in den kleinsten Kapillaren fast doppelt so groß wie in der normalen Flüssigkeit[11]).

Tabelle II. Abnahme der inneren freien Energie in den paucimolekularen Schichten, durch die Zunahme der Wärmetönung U gemessen (Methode der integrierten van't Hoff's Isochore). Auszug aus der Dissertation F. D. Rădulescu's. CCl_4 für 273° abs. ber. Statische Meßmethode.

T_1	T_2	P_1 mm	P_2 mm	U cal.
273,2	278,2	33,44	43,44	7630 ($r = \infty$)
273,2	279,05	5,24	8,02	11564
273,2	282,1	5,25	10,84	11916
273,2	278,2	1,16	1,80	12715
273,2	279,45	1,00	1,73	12750
273,2	286,0	0,88	2,66	12850

§ 7. Die Struktur der Grenzschicht Flüssigkeit—Dampf. Nach den obigen Ergebnissen dürfen wir mit Sicherheit annehmen, daß in den paucimolekularen Flüssigkeitsmenisken ebensowohl wie in den paucimolekularen Kapillarräumen die Struktur der Flüssigkeit eine andere, viel dichtere ist als in dem normalen Zustand. Die Moleküle finden sich dort tatsächlich so dicht aneinander gedrängt, daß die translatorischen Bewegungen zu einem Minimum reduziert werden und die Kreiselbewegungen innerhalb der umhüllenden „Protektionsflächen" das Bild beherrschen.

Nun wurde von G. Bakker[12]) thermodynamisch einwandfrei bewiesen, daß die Kapillarkonstante S bis zu den kleinsten Krümmungsradien unverändert bleibt. Da diese Konstante andererseits in erster Linie von dem Abstand der Moleküle abhängig ist, darf man mit Sicherheit daraus schließen, daß auch bei $r = \infty$, d. h. auch bei den ebenen oder wenig gekrümmten Grenzflächen Flüssigkeit—Dampf, die Struktur der Flüssigkeit eine andere als im Innern ist, d. h., daß in der Kapillarschicht, ungeachtet des Krümmungsradius, die Moleküle bis zur unmittelbaren Berührung der Protektionsflächen verdichtet werden.

Die Tragweite dieses Schlusses ist offenbar, um so mehr, als auch andere Forscher auf Grund theoretischer Erwägungen zu ähnlichen Schlüssen betreffend der Struktur der Kapillarschicht gekommen sind[13]). Der Beweis, daß diese Hypothesen tatsächlich zutreffen, ist aber hier zum ersten Male erbracht worden.

Jedenfalls erscheint dieser Schluß so wichtig, daß weitere Beweise zur Bestätigung und Sicherstellung einer derartig weittragenden Schlußfolgerung besonders erwünscht und nötig erschienen. Nun war glücklicherweise eine solche einwandfreie Bestätigung schon zur Hand.

Zum besseren Verständnis betrachten wir nun etwas näher, was geschieht, wenn ein Molekül aus dem Innern der Flüssigkeit an die Kapillaroberfläche übergeführt wird.

Innerhalb der normalen Flüssigkeit steht jedem Molekül ein gewisser freier Raum zur Verfügung, worin es sich auch hin und her bewegen kann. In der Kapillarschicht dagegen werden diese Brown'schen Bewegungen, wegen der Verdichtung, sehr stark vermindert, d. h. aber, daß die Überführung eines Moleküls aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche mit einer Verminderung der kinetischen Energie verknüpft sein muß. Dazu wird die potentielle Energie natürlich vergrößert. Es folgt daraus, daß bei der Vergrößerung der Oberfläche, außer der dazu verwendeten Arbeit, auch eine Abkühlung erfolgen muß.

Nun bewiesen W. Thomson, van der Waals, Pellat und Parks[14]) in thermodynamisch einwandfreier Weise, daß diese kinetische Schlußfolgerung zweifellos richtig ist. Damit erfährt unser Ergebnis auch die erforderliche thermodynamische Begründung von dieser Seite aus, so daß wir darauf mit aller Sicherheit weiter bauen können.

[11]) Siehe Marie Alexa, a. a. O.; Fluor Rădulescu, Dissertation; Dan Rădulescu und F. Rădulescu, a. a. O.

[12]) Z. physik. Chem. **80**, 137 (1912); **104**, 29 1923).

[13]) M. C. Lewis, Kolloid-Z. **7**, 197 (1910) („Autosorption") und N. Bărbulescu, Physik. Z. **31**, 48 (1930).

[14]) Literatur bei Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 41.

§ 8. Versuche zur Bestimmung der Dicke der Kapillarschicht [experimentell bearbeitet von F. und D. Rădulescu und R. Opreanu[15])]. Es drängt sich hier eine Frage auf, nämlich die nach der Dicke der Kapillarschicht: Aus wieviel Molekularschichten besteht die Kapillarschicht?

Der Gedankengang, der zu der experimentellen Beantwortung der Frage führt, ist folgender: Wenn der Übergang von der Kapillarhaut der Oberfläche zur normalen Struktur der Flüssigkeit sprungweise oder fast sprungweise erfolgt, dann sollte der Vorgang auch in der Unstetigkeit der Adsorptions- bzw. der Desorptionsisotherme sich bemerkbar machen. Sobald der Kapillardurchmesser die Dicke der verdichteten Kapillarschicht erreicht, muß die Unstetigkeit der Isotherme verschwinden oder mindestens sich stark verwischen. Das Unstetigkeitsgebiet der Isothermen müßte plötzlich verschwinden und in ein steileres Kontinuum übergehen.

Sorgfältige Arbeiten zeigten, daß diese Voraussetzung zutrifft: Bei Porenweiten, die je nach der Flüssigkeit zwischen 10 und 20 Molekulardurchmesser betragen, verschwindet die Unstetigkeit, und die Kurve steigt fast unvermittelt steil auf.

Die Isothermen des Chlorkohlenstoffs und des Essigäthers (Fig. 2 und 3), die eine Auswahl aus einer großen Anzahl solcher Bestimmungen darstellen, zeigen zwei der extremen Fälle: beim CCl_4 verschwindet die Unstetigkeit bei etwa 10, beim Essigäther bei etwa 20 Molekulardurchmessern der Kapillarweite. Somit können wir mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen

a) daß die Kapillarschicht ziemlich unvermittelt in die normale Flüssigkeit übergeht;

b) daß die Dicke der Kapillarschicht je nach den Flüssigkeiten verschieden ist und zwischen 10 und 20 Molekulardurchmesser beträgt.

§ 9. Die Bestimmung der Gestalt der Protektionsflächen und der Rotationsachsen der Moleküle (experimentell von Fluor Rădulescu und Romulus Opreanu bearbeitet). Wie Dan Rădulescu und Fluor Rădulescu zuerst ausführlich gezeigt haben[16]), müssen wir annehmen, daß die „Protektionsflächen" den umhüllenden Revolutionsflächen entsprechen, die von den Molekülen beschrieben werden, wobei diese sich darin gleich Kreiseln um ihre eigene Achse äußerst schnell drehen. Die Frage, um welche Achse sich das Molekül bei der Bildung der „Umhüllenden dreht", läßt sich nach Rădulescu wie folgt beantworten:

Die Umdrehung erfolgt — mindestens in der Grenzschicht der Flüssigkeit — nicht nach allen möglichen Richtungen, nicht einmal nach allen eventuell vorhandenen Symmetrieachsen — wie nach der kinetischen Theorie zu erwarten wäre — sondern nach einer einzigen bevorzugten Achse.

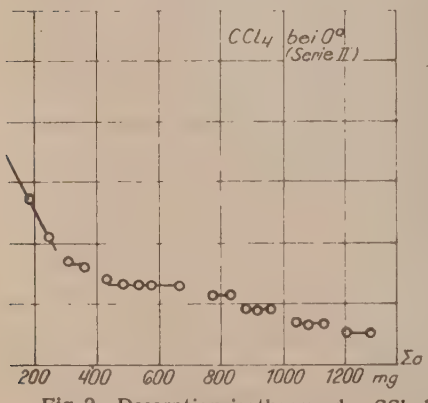


Fig. 2. Desorptionsisotherme des CCl_4 bei 0°. Nach D. Rădulescu und F. Rădulescu. Es zeigt den schroffen Übergang vom kontinuierlichen zum diskontinuierlichen Gebiet bei einer Kapillarhautdicke von 10 Molekulardurchmessern.

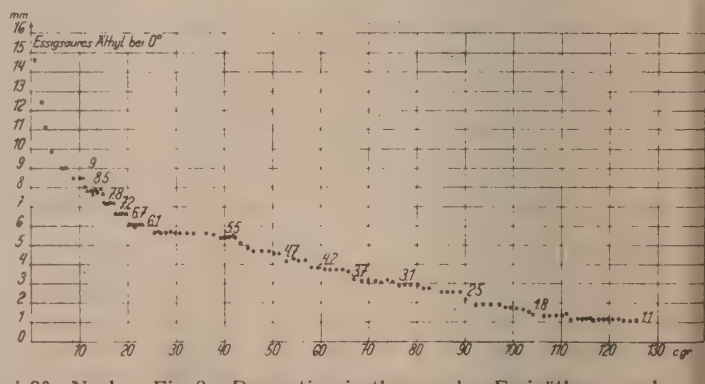


Fig. 3. Desorptionsisotherme des Essigäthers, nach den Messungen von R. Opreanu und F. Rădulescu. Sie zeigt den schroffen Übergang vom Kontinuum zu den treppenförmigen Absätzen bei 19 ϱ. Die Packungseffekte setzen ziemlich spät ein.

[15]) Dan Rădulescu, Fluor Rădulescu und Romulus Opreanu, Bul. chim. pura si aplicata, Seria 2, 1, 56 (1939); R. Opreanu, Dissertation Cluj (unveröffentlicht).

[16]) Dan Rădulescu und Fluor Rădulescu, Kolloid-Z. **87**, 247 (1939).

Es ist die Achse, die dem kleinsten „Einzelmolekularvolumen" und der kleinsten Rotationsenergie und dem kleinsten Rotationselement entspricht.

Dadurch sind die Moleküle in dieser Hinsicht als Kreisel zu betrachten. Weiter bedingt diese Annahme eine derartige Stellung der Kreiselachsen, daß diese sich bei genügender Annäherung untereinander parallel und zu der Kapillarfläche normal einstellen.

Diese Schlußfolgerungen und die Tatsache, daß die Umhüllenden sich berühren, erlauben uns, wie in der zitierten Arbeit schon gezeigt wurde, die Achse, um die die Umdrehung erfolgt, ziemlich sicher zu bestimmen. So drehen sich die Benzolmoleküle um die senäre (z)-Achse, die durch das Molekülzentrum, normal zur Benzolebene, hindurchgeht, während die Benzylchloridmoleküle sich um die binäre Achse, die durch die Methylgruppe hindurchgeht, dreht.

Im Falle des Benzylchlorids ließ sich auf Grund dieser Annahme der Molekularradius desselben aus dem des Benzols mit überraschender Genauigkeit nach der Formel

$$\varrho\text{-Benzylchlorid} = \varrho\text{-Benzol} \cdot \cos 30^0$$

berechnen. Der berechnete Wert betrug $17{,}9 \cdot 10^{-9}$ cm^{-1}, während der direkt ermittelte ϱ-Wert $17{,}9 \cdot 10^{-9}$ cm^{-1} betrug.

Zur Prüfung dieser Ergebnisse wurden Versuche mit zahlreichen Flüssigkeiten geplant und vorbereitet, indem nach obigen Ergebnissen folgendes zu erwarten war:

a) Die ϱ-Werte aller homologen Kohlenwasserstoffe (Propan, Butan, Pentan, Hexan usw. z. B.) sowie deren Halogenverbindungen, deren Äther, Esther usw. dürften, in derselben homologen Reihe, untereinander fast gleich sein.

b) Als Rotationsachsen dürften die Längsachsen der Moleküle fungieren.

c) Die aus den Treppen ermittelten ϱ-Werte sollten nicht nur in derselben Reihe gleich bleiben, sondern durchweg unter den ϱ-Werten des Benzols und des Zyklohexans bleiben und in der Propanreihe etwas weniger als zwei Drittel des Benzolradiuswertes, also etwa $13 \cdot 10^{-9}$ cm^{-1}, bei den Bromiden und Estern etwa drei Viertel dieses Wertes, d. h. ca. $15{,}8 \cdot 10{,}9$ cm^{-1} betragen.

Von den vielen vorbereiteten Versuchen und Stoffen kam nur eine Untersuchung zum vorläufigen Abschluß: die Messungen mit Essigäther.

Über die Ergebnisse dieser Untersuchung unterrichtet uns die Kurve der Fig. 3 und die Tabelle III.

Tabelle III. p_r, r- und ϱ-Werte des Essigäthers, aus der Desorptionsisotherme berechnet. (Bei 273° abs., nach zwei Meßreihen Opreanu's[17]).

P_r mm	$r \cdot 10^{-9}$ cm^{-1}	$r_{n+1} - r \cdot 10^{-9}$ cm^{-1}	$\frac{r_{n+2} - r_n}{2} \cdot 10^{-9}$ cm^{-1}	n	$\frac{r}{n} \cdot 10^{-9}$ cm^{-1}
9,0	303,9	—	—	19	15,9
8,5	287,2	16,7	—	18	15,9
7,8	265,3	21,9	19,3	17	15,6
7,2	247,7	17,6	19,7	16	15,5
6,7	233,8	13,9	15,7	15	15,6
6,1	217,8	16,0	14,9	14	15,5
5,4	200,1	17,7	16,8	13	15,4
4,7	183,1	17,0	17,3	12	15,2
4,2	171,5	14,3	14,3	11	15,6
3,7	159,7	11,8	11,7	10	15,9
3,1	145,9	13,6	12,8	9	15,1
2,5	132,1	13,8	13,8	8	16,5
1,8	115,4	16,7	15,2	7	16,4
1,1	97,0	18,4	17,5	6	16,1
	Mittelwerte	**15,9**	**15,8**		**15,7**

Allgemeiner Mittelwert $15{,}8 \cdot 10^{-9}$ cm^{-1}. $^3/_4$ des Benzol-ϱ-Wertes beträgt $15{,}7 \cdot 10^{-9}$ cm^{-1} (!).

Trotz mancher Unsicherheit, die wegen der leider nur kleinen Anzahl von Versuchen, die zum Abschluß zu bringen möglich war, noch bleibt, sind die Ergebnisse ziemlich vielversprechend. Besonders interessant ist es, daß in der Kapillarschicht die langgestreckten Moleküle sich untereinander parallel und normal zur Flüssigkeitsoberfläche, wie die Fettsäuren in den bekannten Langmuir'schen Versuchen, einstellen.

§ 10. Die Desorptionsisothermen der assoziierten Flüssigkeiten sind kontinuierliche Kurven von fast gleichmäßigem Verlauf (von Fluor C. Rădulescu bearbeitete Dissertation). Bekanntlich werden viele Anomalien gewisser Flüssigkeiten auf

[17]) Romulus Opreanu, Dissertation (unveröff.).

Assoziation zurückgeführt. In vereinzelten Fällen, wie bei der Essigsäure z. B., konnten bündige Beweise dafür erbracht werden. Bei den meisten aber blieb bis vor kurzem die Sachlage noch ungeklärt. In vielen dieser strittigen Fälle läßt sich ein bündiger Beweis der Assoziation mit Hilfe der Desorptionskurven erbringen.

Die assoziierten Flüssigkeiten stellen nämlich Gleichgewichtszustände vom Typus $x \cdot M \rightleftarrows M_x$ dar, wo die Polymere M_x wegen der engeren Verbindung ein kleineres Volumen als $x \cdot M$ aufweisen. Durch das Vorhandensein der verschiedenen Molekülarten muß aber eine viel größere Mannigfaltigkeit von Kapillarfüllungen entstehen, und dadurch die Unstetigkeit praktisch verschwinden.

Bei assoziierten Flüssigkeiten müssen die Diskontinuitäten der Isothermen verschwinden, und der Verlauf der Kurven muß fast normal werden.

Außerdem müssen, weil die Annäherung schon weitgehend fortgeschritten ist, schon bevor die Flüssigkeitsmoleküle in den Kapillaren zusammengedrängt werden, die Unterschiede, die zwischen den Verdampfungswärmen der normalen Flüssigkeit und der Kapillarschicht bestehen, bei assoziierter Flüssigkeit viel kleiner ausfallen.

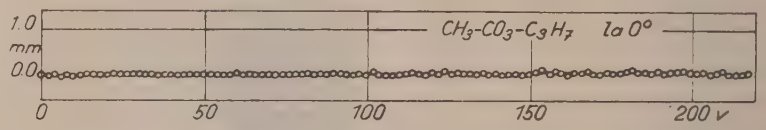


Fig. 4. Desorptionsisotherme des Essigäthers im Gebiet der „Benetzungsschicht" nach F. Rădulescu's Messungen (statische Methode).

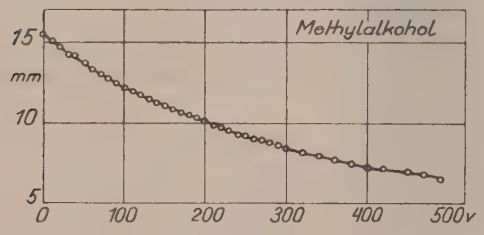


Fig. 5. Desorptionsisotherme des Methylalkohols bei 0°. Kontinuierlicher Verlauf der Kurve, kein schroffer Übergang. Charakteristisch für assoziierte Flüssigkeiten. Nach F. Rădulescu's Messungen (statische Methode).

Beide Voraussagen der Theorie wurden vom Experiment im vollen Umfange bestätigt, wie die Desorptionsisotherme des Methylalkohols (Fig. 5) und die Meßergebnisse Fluor Rădulescu's an derselben Substanz, die in der beigegebenen Tabelle IV auszugsweise wiedergegeben werden, beweisen.

Man braucht nur diese Tabelle mit der Tabelle II zu vergleichen, um den Unterschied zwischen beiden Arten von Flüssigkeiten richtig beurteilen zu können.

Tabelle IV. Molekulare Verdampfungswärme des Methylalkohols im normalen Zustand und in paucimolekularen Kapillarmenisken, nach der Methode der integrierten Reaktions-Isochore und nach dem statischen Verfahren von F. Rădulescu bestimmt.

T_1 (abs.)	T_2 (abs.)	$r \cdot 10^{-8}$ cm^{-1}	P_1 mm	P_2 mm	U cal	Bemerkungen
273	283	—	30,06	55,03	8,75	(Messung Marie
283	293	—	55,03	96,33	8,59	Alexa's a. a. O.)
273,2	283,2	127,4	15,40	30,41	9,9	F.R.
273,2	278,2	127,4	15,40	21,52	9,55	F.R.
273,2	283,2	127,9	15,44	30,40	9,86	F.R.
273,2	286,6	68,6	8,68	21,43	9,97	F.R.

§ 11. Allgemeines über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kapillarschicht. Die nunmehr sichergestellte Struktur der Kapillarschicht an der Phasengrenze Flüssigkeit—Dampf läßt die mechanische Deutung der Adsorption in der Kapillarschicht zwanglos erklären: es tritt hier eine etwa 10 bis 20 Molekulardurchmesser dicke Schicht auf, die ganz andere physikalische Eigenschaften aufweist als die restliche Flüssigkeit im Innern. Hier sitzen die Moleküle fest aneinander gedrängt und aus diesem Grunde wie in den flüssigen Kristallen, nach den Rotationsachsen orientiert, nebeneinander. Unter solchen Verhältnissen müssen

selbstverständlich das Lösungsvermögen und die übrigen Eigenschaften, z. B. einem Solvat gegenüber, anders als die der normalen Flüssigkeit sein. Es müssen also Verteilungskoeffizienten zwischen der Kapillarschicht und der normalen Flüssigkeit auftreten, die, je nach der Natur des Solvates, verschieden sein müssen.

Es hätte keinen Sinn, sich schon jetzt auf spekulative Erwägungen und Voraussagen einzulassen, ohne gleich auch experimentelle Kontrollbelege dafür zu bringen. Aber manche Deutung interessanter Vorgänge liegt schon auf der Hand und kann von jedem Kundigen gegeben und experimentell verfolgt werden.

§ 12. Die Phasengrenze flüssig—fest. Nicht weniger interessant sind die Folgerungen über den Mechanismus des Adsorptionsgleichgewichtes an der Grenze fest—flüssig.

Wie in den vorigen Paragraphen gezeigt wurde, unterscheidet man an der Grenze fest—flüssig zuerst eine mono- bis dimolekulare „Adhäsionsschicht" oder „Benetzungsschicht", die mehr den Charakter eines festen Körpers aufweist, d. h. eine Schicht, in der die Moleküle nicht nur dichter aneinander gedrängt, sondern auch wesentlich weniger beweglich als in einer Flüssigkeit sind. Vom mechanisch-physikalischen Standpunkt aus ist also diese Schicht durch ein viel kleineres Diffusionsvermögen ausgezeichnet (eben wegen der Kleinheit der Brown'schen Bewegungen darin) als die Kapillarschicht selbst und noch mehr als die normale Flüssigkeit.

Dieser Adhäsionsschicht lagert sich die oben besprochene verdichtete Kapillarschicht von etwa 10—20 Molekularschichten an, und erst dann treten wir in die normale Flüssigkeit ein. Es folgt unmittelbar daraus, daß wir bei Gegenwart eines Solvates jedenfalls mit keinem so einfachen Vorgang zur Herstellung des Gleichgewichtes und eines einzigen Verteilungskoeffizienten zu tun haben, als im Falle der Grenzphase Flüssigkeit—Dampf.

Man braucht nur das Schema der Fig. 6 zu betrachten, um dies sofort zu verstehen. Unter

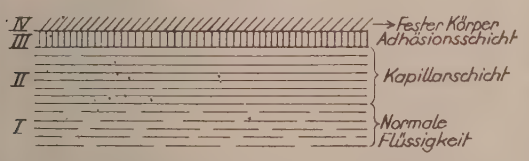


Fig. 6. An der Grenzschicht Fest—Flüssig sind vier Systeme unbedingt anzunehmen: Normale Flüssigkeit I, Kapillarschicht II, Adhäsionsschicht III, Feste Dispersion IV.

der einfachsten Voraussetzung also, daß in der festen Phase IV keine Diffusion stattfindet (wie z. B. in der aktiven Kohle), haben wir ersichtlich drei verschiedene, aktive Medien gegenwärtig, worin das Solvat sich verteilen muß: die normale Flüssigkeit (I), die Kapillarschicht (II) und die Adhäsionsschicht (III). Wir haben also im Falle eines Diffusionsgleichgewichtes mit zwei aktiven Grenzflächen zu tun, II—I und III—II, wobei sowohl die Verteilungskoeffizienten als auch die Diffusionsgeschwindigkeiten sehr verschieden sein müssen. Auf Grund einer einzigen Konstante kann also der Vorgang der Adsorption nie genau beschrieben werden. Somit ist es erklärlich, daß keine so einfachen ein- oder zweigliederigen Formeln den Vorgang der Adsorption exakt wiedergeben können. Hier liegt die Erklärung für das Versagen z. B. der Freundlich'schen und anderer Adsorptionsformeln. Noch verwickelter wird der Prozeß, wenn auch der Adsorbent selbst (IV) an dem Diffusionsvorgang beteiligt ist, wie im wichtigen Falle der Permutite und anderer ähnlicher Adsorbenten. Dann müssen solche Formeln in noch gröblicherer Weise versagen.

Die Bestimmungen der Adsorptionsgleichgewichte in solchen Systemen stellen, wie ersichtlich, ein heikles Problem dar, das für die Bodenchemie von besonderer Wichtigkeit ist und zur Zeit keine restlos befriedigende allgemeine Lösung gefunden hat. Eben darum ist aber dieses Terrain leider nur allzu oft ein Tummelplatz für ärgste Formelspielerei gewesen.

Nach genauer Durchsicht der diesbezügl. Literatur bin ich zu folgendem Ergebnis gekommen:

Für das die Bodenkunde interessierende Problem kommt heute nur eine einzige Methode in Frage: das wiederholte Auswaschen.

Schon eine einfache Übersicht zeigt uns in groben Umrissen, wie der Vorgang in einem solchen Falle, bei wiederholtem Auswaschen, sich gestalten muß. Der Austausch erfolgt zuerst hauptsächlich an der Grenzschicht I—II, wobei wegen der raschen Gleichgewichtseinstellung und der größeren Menge der Phase II (gegenüber III) der Vorgang nach einem scheinbar einfachen Verteilungsgesetz erfolgt, d. h. annähernd nach einer einkonstantigen Formel. In Wirklichkeit tritt auch da ein langsamer, der Menge nach untergeordneter Diffusionsvorgang von III nach II auf, der aber um so mehr in den Vordergrund tritt, je ärmer II an dem betreffenden Solvat wird. In diesem Falle versagt die eingliederige Formel vollständig. Erst nachdem auch III bedeutend verarmt ist, tritt auch der Diffusionsvorgang IV → III als mit maßgebend ein.

Der erste und, soviel ich finden konnte, der einzige Forscher, der zu ähnlichen Vorstellungen auf sicherer experimenteller Basis gekommen ist, ist Teodor Saidel[18]), der auf Grund seiner zahlreichen bekannten Studien über die Lösungsgesetzmäßigkeiten von Bodenkationen, unter Anwendung des Verfahrens der wiederholten Extraktion, einerseits zu dem sicheren Ergebnis kam, daß die sogenannte Adsorptionsisotherme von Freundlich sowie alle anderen [die übrigens, wie er daselbst zeigen konnte, im Grunde genommen untereinander sowie mit seinen eigenen, früheren, sogenannten *R*-Beziehungen gleichwertig sind] den Gang der Extraktion nicht richtig wiedergeben konnten. Andererseits fand Saidel, daß der Vorgang sich so verhält, als ob die extrahierten Mengen aus zwei verschiedenen Systemen mit zwei stark verschiedenen Verteilungskoeffizienten stammen.

Es ist nämlich einerseits ein System vorhanden, dessen gesamte abzugebende Menge A leicht, d. h. mit einem großen Verteilungskoeffizienten abgegeben wird, und ein anderes System, dessen gesamte extrahierbare Menge D wäre und dessen Verteilungskoeffizient viel kleiner ist. Aus dem großen Unterschied der Verteilungskoeffizienten erklärt es sich, daß bei den ersten Extraktionen die Hauptmenge des Extraktes vom System A abgegeben wird, so daß die einfacheren Formeln den Extraktionsvorgang leidlich wiedergeben können (*R*-Beziehungen Saidel's). Je weiter aber die Extraktion fortschreitet, um so stärker versagen diese einkonstantigen Formeln.

Die Berechnungsmethodik und die Ergebnisse Saidel's dürften in unserer obigen Darstellung eine anschauliche mechanisch-physikalische Deutung und Begründung finden, so daß auch in theoretischer Hinsicht sich die Saidel'schen *S*-Beziehungen als die besten von allen vorgeschlagenen Formeln zur Berechnung der diffundierbaren löslichen Bestandteile erweisen.

Die von Saidel aufgestellten Beziehungen fanden eine objektive Aufnahme von seiten der Wiegner'schen Schule[19]), dagegen eine ablehnende Beurteilung in einer breitangelegten Arbeit von J. Voicu[20]). Dieser Beurteilung kann ich nicht zustimmen, da die letzten Formeln, zu denen Voicu nach den umfangreichen mathematischen Umformungen gelangt, weiter nichts als verkappte Saidel'sche *S*-Beziehungen darstellen.

Der Vorgang des Basenaustausches bei Permutiten ist nicht nur ein Schulbeispiel für die wichtige Klasse derartiger Vorgänge, sondern er erscheint vor allem der Betrachtung von dem neuen Standpunkt aus besonders zugänglich.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt

1. daß die Desorptionsisothermen reiner Substanzen in paucimolekularem Gebiet unstetig werden und in treppenförmige Absätze zerfallen;

2. daß sich aus diesen Absätzen der Radius des „Wirkungsquerschnittes" der Moleküle mit großer Genauigkeit ableiten läßt;

3. daß in diesen Kapillarräumen die Moleküle bis zur Berührung ihrer Protektionsflächen (Wirkungsphasen) zusammengedrängt sind;

4. daß auch in der ebenen Kapillarschicht die Moleküle ebenso verdichtet sind;

5. daß die Verdampfungswärme der Kapillarhaut fast doppelt so groß ist wie die der normalen Flüssigkeit;

6. daß in dieser Kapillarhaut die Moleküle praktisch nur noch innerhalb der „Protektionsfläche" um sich selbst, gleich Kreiseln, rotieren können;

7. daß die erhaltenen ϱ-Werte die Radien dieser Kreise darstellen, die also fast direkt und unmittelbar durch die Treppenabsätze und die entsprechenden *r*-Werte veranschaulicht werden;

8. daß die Umdrehungsachsen der Molekularkreisel sich ziemlich genau bestimmen lassen;

9. daß die Dicke der Kapillarhaut sich bestimmen läßt und je nach der Flüssigkeit zwischen 10 und 20 Molekulardurchmessern beträgt;

10. daß die länglichen Moleküle derselben Homologenreihe dieselben ϱ-Werte haben und sich in der Kapillarhaut, wie Langmuir's Fettsäuren, normal zur Oberfläche einstellen;

11. daß die heterogenen Gleichgewichte an den Phasengrenzen flüssig—gasförmig auf flüssig—fest sich unmöglich durch ein- oder zweikonstantige einfache Formeln wiedergeben lassen.

12. Schließlich werden einerseits der Permutit-Basenaustausch und andererseits Saidel's *S*-Beziehungen von dem neuen Standpunkt aus näher beleuchtet.

[18]) T. Saidel, Über die Lösungsgesetzmäßigkeiten von Bodenbestandteilen usw., Ann. Ital. Geol. Rom. **16**, 712 (1931).

[19]) Adolf Renold, Kationenaustausch an Permutiten usw., Kolloid-Beih. **43**, 1, S. 61—69 (1935).

[20]) Juliu Voicu, Mathematische und experimentelle Studien an wiederholten Auszügen aus Adsorptionssystemen usw., Kolloid-Z. **67**, 148 (1934) und **74**, 316 (1936).

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien) (Direktor: Prof. Dr. D. Balarew).

Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. VI.

Anwendung der Gibbs-Thomson'schen Gleichung auf Kristalle.

Von D. Balarew (Sofia, Bulgarien).)* (Eingegangen am 11. Oktober 1941)

Meine Behauptung, daß der disperse Bau der festen Systeme thermodynamische Grundlagen hat und daß das Gleichgewicht bei freien Kriställchen von $BaSO_4$ in einer wässerigen Suspension bei ca. 0,1 μ Kantenlänge liegt, steht im Widerspruch mit der Gibbs-Thomson'schen Gleichung, so wie diese Gleichung bis jetzt auf Kristalle angewandt wurde.

Nach der Gibbs-Thomson'schen Gleichung muß für einen Kristall, der ein σ von ca. 800 dyn/cm besitzt, von ca. 2 μ an die Löslichkeit (die Dampfspannung) meßbar zu steigen beginnen. Die Versuche zeigen aber, daß die freien Kriställchen von $BaSO_4$ mit Kantenlängen von etwa 0,1 μ, anstatt eine ca. 20proz. größere Löslichkeit im Vergleich zu den Makrokristallen nach der Gibbs-Thomson'schen Gleichung zu besitzen, dieselbe Löslichkeit wie die anisotropen realen Makrokristalle haben[1]).

Nach der Gibbs-Thomson'schen Gleichung muß dabei das Gleichgewicht zwischen einem freien kleinen Kriställchen z. B. von der Kantenlänge 0,2 μ und seiner Umgebung „labil" sein im Sinne, daß bei kleinster Abweichung von den Gleichgewichtsbedingungen — Temperatur, Konzentration, Dimensionen usw. — das Kriställchen entweder sich aufzulösen beginnt und der Prozeß bis zur vollkommenen Auflösung weitergeht, oder aber anfängt aufzuwachsen und dieser Prozeß bis zur Entstehung von immer größeren und größeren Kristallen fortschreiten muß. Die Versuche aber zeigen, daß bei gegebener Temperatur Dimensionen existieren — für die freien $BaSO_4$-Kriställchen von der Größenordnung 0,1 μ —, bei welchen das System Kristall—Umgebung thermodynamisch stabil ist, d. h. bei diesen Dimensionen besitzt die Kurve Löslichkeit —Kantenlänge ein Minimum.

Woher kommen nun diese Widersprüche zwischen der klassischen Gibbs-Thomson'schen Gleichung, die thermodynamisch abgeleitet und also unbedingt richtig ist, und den Ergebnissen meiner Versuche?

Die Gibbs-Thomson'sche Gleichung ist abgeleitet unter folgenden Voraussetzungen.

1. Daß die Oberfläche des Kristalls homogen gebaut ist — daß alle Stellen des Kristalls konstantes σ besitzen, die in die Gleichung eingehen.

Es wurde aber nach 8 verschiedenen Arten mit Sicherheit bewiesen, daß bestimmte Störungen an der Oberfläche eines Kristalls sich auf der Oberfläche des letzteren weithin übertragen können und daß die Sphäre der meßbaren Einwirkung der Kräfte in einem Realkristallsystem weit über die untere Grenze der kolloiden Dimensionen hinausgehen kann[2]). Da die Kanten und die Ecken zweifellos Störungen auf der Kristalloberfläche vorstellen, so kann ein Kristall mit der Kantenlänge z. B. 1—2 μ keinesfalls homogen gebaute Oberflächen besitzen. Die Oberfläche eines solchen vollkommenen Kriställchens — falls es überhaupt als solches mit scharfen Kanten und Ecken existieren könnte — muß entsprechend verschiedene Oberflächenspannung besitzen, die an die Ecken und Kanten am höchsten ist und je nach dem Abstand von letzteren immer niedriger und niedriger wird.

2. Daß ein Kristall mit homogen gebauter Oberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung stehen kann.

Diese Annahme aber steht im Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik und ist von vornherein fehlerhaft[3]).

Über den Ecken und Kanten eines Kristalls mit scharfen Ecken und Kanten, dessen Temperatur über dem absoluten Nullpunkt liegt und der im dynamischen Gleichgewicht mit seinen Dampf steht, muß die Konzentration des Dampfes für eine unendlich lange Zeit anders als die Konzentration des Dampfes über der Fläche bleiben. Die Gasphase kann in diesem Falle nie ihr Gleichgewicht — molekulare Homogenität — erreichen, was im Widerspruch mit der Boltzmann'schen Formulierung des zweiten thermodynamischen Hauptsatzes steht.

3. Daß bei dem Abdampfen und Aufwachsen eines vollkommenen Kristalls derselbe seine äußere Form behält, und also alle Flächen an diesem Prozeß statistisch genommen in ihrer Gesamtheit teilhaben.

---

*) Deutsch bearb. von K. Hoffmann (Leipzig).

[1]) D. Balarew, Kolloid-Z. **96**, 19 (1941); **97**, 300 (1941).

[2]) D. Balarew, Kolloid-Beih. **53**, 377 (1941).

[3]) D. Balarew, Kolloid-Z. **96**, 23 (1941); Jb. der Min., Petrol.-Geologie (A) im Druck.

Um die Ableitung der Gleichung analog wie bei den Tropfen zu ermöglichen, müssen wir eine solche Annahme machen, aber in der Tat kann diese Annahme nicht stimmen, da die Flächen-, Kanten- und Eckbausteine eines jeden Kristalls verschieden fest gebunden sind[4]). Ein vollkommener Kristall wird bei der dynamischen Realisierung des Gleichgewichts um den entsprechenden mittleren Zustand, statistisch genommen, in keinem Falle mit scharfen Ecken und Kanten bestehen bleiben.

Die Gibbs-Thomson'sche Gleichung ist also abgeleitet einerseits für einen Kristall, der in bezug auf den homogenen Bau seiner Oberfläche nur in der Vorstellung existenzfähig ist, und wobei andererseits der Verlauf der Abdampf- und Aufwachsvorgänge um den Gleichgewichtszustand ebenfalls nur gedacht ist. Daraus kommen nämlich die im Anfang dieser Arbeit festgestellten Widersprüche zwischen den Folgerungen aus dieser Gleichung und aus den Ergebnissen meiner Untersuchungen, die das Verhalten der „realen", existenzfähigen freien Elementarkriställchen darlegen.

Die Gibbs-Thomson'sche Gleichung liefert uns nicht die wirkliche Abhängigkeit der Löslichkeit von den Dimensionen des Kristalls. Man kann entweder die Folgerungen aus dieser Gleichung nur als ein Glied beim Aufbau der Kurve: Löslichkeit · Dimensionen, die sich auf wirkliche Kriställchen beziehen — wie ich das gemacht habe[5]) — ausnützen oder dieselbe Gleichung durch entsprechende mathematische Ergänzungen an den Ausdruck für den wirklichen Verlauf der Kurve Löslichkeit · Dimensionen — welche Kurve ein Minimum besitzt — anpassen.

Dabei darf sich aber die Gleichung nicht auf einen vollkommenen Kristall mit scharfen Ecken und Kanten, sondern auf einen solchen mit entsprechend abgerundeten, und dessen Oberfläche immer im weiteren Sinne des Wortes inhomogen bleibt, beziehen.

Auf Grund der Feststellungen dieser Arbeit bestätigt sich ganz allgemein mein vor 10 Jahren ausgesprochener Gedanke, daß ein Kristall mit homogen gebauter Oberfläche in keinem Gleichgewicht mit seiner Umgebung stehen kann[6]).

Es ist tatsächlich so, daß die Gibbs-Thomson'sche Gleichung für ganze Kristalle bzw. ganze Kristalloberflächen abgeleitet ist und für solche Kristalle bzw. Kristalloberflächen muß sich dieselbe direkt anwenden lassen. Dieselbe Gleichung kann man aber auch für entsprechende Teile zweier Kriställchen, z. B. a und a_1 Fig. 1, ab-

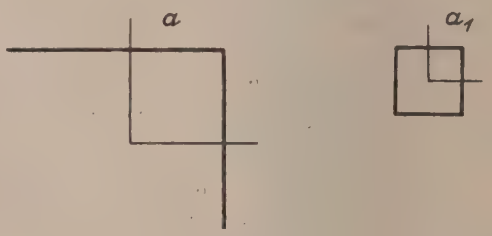


Fig. 1

leiten, und für diese zwei Teile wird die Gleichung ebenso unbedingt gültig sein wie für zwei ganze, verschieden große Kristalle.

Nach demselben Ansatz muß der Teil b des größeren Kristalls B (Fig. 2) — der eine Ecke

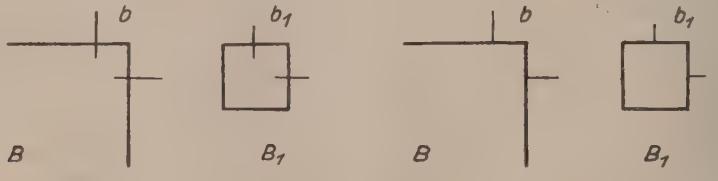


Fig. 2

und Teile von 3 Kanten einschließt — dieselbe Löslichkeit besitzen wie die Teile b_1 des kleineren Kristalls B_1 bzw. des ganzen Kristalls B_1. Die verschiedenen Teile des Kristalls, welche in sich eine Ecke und Teile von Kanten einschließen, müssen verschiedene Löslichkeiten besitzen. Dadurch ist die Möglichkeit eines Gleichgewichtes im System vollkommener Kristall · Umgebung überhaupt ausgeschlossen, da ein Gleichgewicht in einem heterogenen System bekanntlich und logisch nur dann möglich ist, wenn die willkürlich ausgewählten Makro- und Mikroteile der Grenzflächen gleichgültig für das Gleichgewicht sind.

[4]) D. Balarew, Kolloid-Z. 96, 23 (1941).
[5]) D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939), 181.
[6]) D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939), 188.

Falls man eine Gleichung oder eine Theorie unter bestimmten Annahmen ableitet, so muß man hinterher unbedingt prüfen, ob die abgeleitete Gleichung oder die entwickelte Theorie nicht zu offenbaren Widersprüchen führt. Falls man die klassische Gibbs-Thomson'sche Gleichung in einem solchen Sinne prüft — wie ich das vor 10 Jahren als erster gemacht habe und jetzt weiter ausführe — so kommt man zu der Schlußfolgerung, zu der man in Abschnitt 2 (Seite 43) dieser Arbeit auf anderem Wege gelangt ist, nämlich, daß streng genommen auf einen Kristall mit homogen gebauter Oberfläche diese Gleichung nicht anwendbar ist, da ein Gleichgewicht zwischen einem solchen Kristall und seiner Umgebung unmöglich ist.

Durch das soeben Gesagte entscheidet sich auch der Streit zwischen W. Kossel[7]) und M. Volmer[8]) über die Anwendung der Gibbs-Thomson'schen Gleichung auf Kristalle ganz allgemein zugunsten W. Kossel's.

R. Fricke[9]) berechnet mit Hilfe der klassischen Gibbs-Thomson'schen Gleichung, daß bei einer freien Oberflächenenergie von 750 erg/cm², eines Molekularvolumens von 18, einer Temperatur von 0° und für einen (nach außen konvexen) Krümmungsradius r von 51,5 Å sich eine zehnfache Erhöhung der Dampfspannung ergeben muß und für $r = 5{,}15$ Å sogar eine Steigerung auf das 10^{10}fache.

Aus dem oben Gesagten haben die Berechnungen von Fricke keine reale Bedeutung, da einerseits ein solcher vollkommener Kristall im Gleichgewicht mit seiner Umgebung, für den man die Gibbs-Thomson'sche Gleichung nur anwenden kann, nicht existiert und andererseits, da die Kanten- und Eckenbausteine eines vollkommenen Kristalls koordinativ und feinbaumäßig ungesättigter als die Flächenbausteine der „realen" Kristalle sind. Die größere Ungesättigtheit wird eine Verringerung der entsprechenden Dampfspannung bestimmen.

Zusammenfassung.

Es wurde die Frage über die Anwendung der Gibbs-Thomson'schen Gleichung auf Kristalle diskutiert.

Meine Behauptung, daß der disperse Bau der festen Systeme thermodynamische Grundlagen hat, wird nicht von den Folgerungen der Gibbs-Thomson'schen Gleichung berührt, da die letztere sich nur auf in drei Richtungen idealisierte Kristalle bezieht, während es sich bei meinen Versuchen um reale freie Kriställchen handelt.

Man muß tatsächlich nicht nur reale Makrokristalle — Verwachsungskonglomerate — sondern auch die realen freien und existenzfähigen Kriställchen von den idealen unterscheiden.

[7]) W. Kossel, Ann. Physik **21**, 425 (1934); **23**, 47, 50 (1935).
[8]) M. Volmer, Ann. Physik **23**, 44, 49 (1935).
[9]) R. Fricke, Angew. Chem. **51**, 863 (1938).

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala, Schweden (Dir.: Prof. Dr. The Svedberg).

Die Diffusion einiger Seifen in salzhaltigem Medium.

Von Ole Lamm (Upsala, Schweden).

(Eingegangen am 19. November 1941)

Allgemeines.

Die Diffusionsmessung an Seifen ist auf der einen Seite wegen der Schwierigkeit, mittels anderer Methoden quantitativ in das Problem der Mizellengröße einzudringen, von großem Interesse, aber auf der anderen Seite selten mit der Leichtigkeit oder Genauigkeit auszuführen wie bei den meisten anderen lösungsstabilen Substanzen. In einer früheren Arbeit mit H. Högberg (1) wurden diese Verhältnisse erörtert. Die Messungen Högberg's betrafen die aus mehreren Gesichtspunkten wichtigen Verhältnisse in möglichst salzfreiem Medium. Vom Gesichtspunkte einer Schätzung der Mizellengröße ist ein salzhaltiges Medium vorzuziehen, um den Effekt des elektrischen Potentialgradienten auszuschalten. Die ersten solchen Messungen wurden von Jander und Weitendorf (2) ausgeführt, seitdem folgte die Arbeit von Hartley und Runnicles (3). Jander und Weitendorf konnten den wichtigen, von den letztgenannten Autoren bestätigten Nachweis erbringen, daß das Produkt aus Diffusionskoeffizient und Zähigkeit des Mediums, soweit beobachtet werden konnte, von der Alkalität der Lösung und, bei genügendem Salzzusatz, auch von der Konzentration des Salzes unabhängig war. Eine starke Abhängigkeit von der Konzentration der Seife wurde in Zusammenhang mit der Bildung von aggregierten Produkten gebracht. Die beschränkte Löslichkeit der Natronseifen

bereitete einige Schwierigkeit. Eine vollständige Wiedergabe des Entwicklungsganges auf diesem Gebiet wird hier nicht beabsichtigt; da nunmehr die Messungen differentiell nach der Konzentration gemacht werden, ist ein Vergleich mit der Pionierarbeit von Jander und Weitendorf außerordentlich erschwert. Eine bisherige Tendenz, zu weit gehende Schlüsse aus nicht differenziellen Messungen zu ziehen, ist nicht zu leugnen[1]). Auch wenn die Kritik von Hartley und Runnicles (loc. cit. S. 423), die sich auf die Möglichkeit von Temperaturkonvektionen bezieht, zutreffend sein sollte, ist es von Interesse, darauf hinzuweisen, daß die Versuche von Jander und Weitendorf im Kellerraum ohne Temperaturregulierung ausgeführt wurden. Solch eine Einrichtung hat bei Diffusionsmessungen gewisse Vorteile gegenüber dem Arbeiten mit Wasserthermostat mit Regulierung, was schon von verschiedener Seite hervorgehoben worden ist. Die absolut genommen kleinen Temperaturschwankungen im Thermostat erscheinen in (ziemlich) rascher Folge, so daß die Ableitungen nach der Zeit, $\frac{dT}{dt}$, worauf es letzten Endes ankommt, trotzdem größere Werte annehmen werden als in einem großen, untemperierten Behälter.

Diffusionsmessung gegen reines Lösungsmittel hat sich bei der Bestimmungsmethode des Verfassers als ungeeignet erwiesen. Die Aufspaltung der Mizellen in dem reinen Medium veranlaßt eine Deformierung der Kurven, vgl. S. 48.

Hartley und Runnicles (loc. cit.) arbeiteten nach der Filterscheibenmethode, die bei richtiger Handhabung als von Konvektionsfehlern innerhalb der Membran frei angesehen wird. Hier traten aber andere Schwierigkeiten auf, die die Substanzauswahl bedeutend eingeschränkt haben. Daten, die der Kritik standhielten, konnten aber mit einer Kationseife, Zetylpyridiniumchlorid, erhalten werden. Die Messungen von Hartley und Runnicles waren nicht differentiell, sondern beziehen sich auf Diffusion gegen reines Medium. Dies dürfte aber, einerseits wegen der Art der benutzten experimentellen Methode, andererseits wegen der Konstanz des Diffusionskoeffizienten, auf das Resultat nicht eingewirkt haben können.

Die Unabhängigkeit der Diffusion von der Konzentration des zugesetzten Salzes bestätigte sich dabei; nur muß natürlich die Änderung der Zähigkeit (η) des Mediums in Rechnung gezogen werden. Verschiedene Salze gaben allerdings etwas abweichende Radien, aus $D\eta$ mittels Stokes-Einstein's Gleichung berechnet. Die Radien schwankten etwa zwischen 24 und 27 Å, und zwar unabhängig von der Konzentration 0,002—0,05 n der Seife.

Die Bestimmung des Radius der Seifenmizelle, wie sie von Hartley und Runnicles ausgeführt wurde, fußt auf der Annahme oder Hypothese einer sphärischen Mizelle. Das vollständigere Problem der Bestimmung des Molekulargewichts und der Partikelform dürfte mit der Ultrazentrifuge in Verbindung mit Diffusionsbestimmungen lösbar sein; in salzhaltigem Medium sind z. B. an Kaliumlaurat gut ausgebildete Sedimentationskurven in einer Reihe von Versuchen erhalten worden. Gute Sedimentation wurde besonders in 10—15proz. KJ-Lösung gemessen. Das Salz erhöht die Dichte des Mediums, und die Sedimentation geht rückwärts, gegen das Zentrum des Rotors. Hier ist jedoch zugleich ein anderer Effekt zu berücksichtigen. Bei der hohen elektrolytischen Beweglichkeit der Seifenmizelle ist der von Tiselius (4) und Pedersen (5) abgehandelte Effekt des elektrischen Potentialgradienten in der Zentrifugenzelle zu berücksichtigen, ganz besonders in einem so ungünstig gewählten Falle wie KJ, mit großem Unterschiede zwischen den Sedimentationskonstanten von Kation und Anion. Auch der Eliminierung der Sedimentation des zugesetzten Salzes muß besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Da genügendes experimentelles Material noch nicht vorliegt, um diese Erwägungen an Seifenlösungen genau durchzuführen, schien es zweckmäßig zu sein, die Darstellung auf diese Hinweise zu beschränken. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich daher ausschließlich mit der Konzentrationsfunktion des Diffusionskoeffizienten, und zwar für die Kaliseifen der vier Glieder umfassenden Reihe von Kaprylat bis Myristat.

Methodisches.

Die Experimentaltechnik war der Hauptsache nach die in der früheren Arbeit von Högberg und Verfasser (loc. cit.) angedeutete, vgl. die ausführlichere Beschreibung der Skalenmethode bei Lamm (6). Die hauptsächliche Sorgfalt muß der Konvektionsgefahr gewidmet werden. In der Tat

[1]) Wenn nach der sogenannten Vierschichtentechnik gemessen wird, wäre ein Diffusionskoeffizient, erhalten in Versuchen, bei denen die Konzentration c gegen reines Medium diffundiert, als zu einer Konzentration niedriger als c gehörig anzusehen. Bei langer Diffusionszeit und begrenzter Höhe der Flüssigkeitssäule nähert sich die Konzentration über der ganzen Säule dem Wert $c/4$. Bei sehr langer Versuchsdauer würde deshalb der berechnete Koeffizient sich etwa dem Wert für die Konzentration $c/4$ nähern. Leider steht, soweit dem Verfasser bekannt, die mathematische Behandlung noch aus.

stellte es sich heraus, daß Konvektionen unter den vorhandenen Bedingungen nur in der Weise zu vermeiden waren, daß die untere Lösung einen Überschuß an Salz (KCl) von 0,1 bis 0,3 Proz. des Gesamtgewichtes der Lösung erhielt. 0,1 Proz. genügte beim Laurat, während Kaprylat 0,2 bis 0,3 Proz. erforderte[2]). Bei genügend langer Diffusionszeit fällt der Effekt des KCl-Gradienten aus der Diffusionskurve weg, und braucht dann nicht in Rechnung gezogen zu werden. In kürzer dauernden Versuchen, wie beim Kaprylat, wurde der Effekt durch den Gebrauch von Referenzskalen eliminiert, die in Diffusionsversuchen mit KCl allein als diffundierender Substanz, aber in einem Medium desselben Salzgehalts wie im Hauptversuch, zu genau denselben Zeiten exponiert wurden. Wegen des Gegenion- oder Arrhenius-Thovert-Effektes ist das Verfahren nur approximativ richtig.

Nur ein Teil der Messungen wurde in der planparallelen Schieberküvette ausgeführt. Auch eine Neukonstruktion wurde geprüft, eine Weiterentwicklung der früher beschriebenen, ursprünglich von Svedberg (8) aus Glas konstruierten Diffusionsapparate, siehe Lamm, loc. cit. Nirgends konnte eine von der Küvettenkonstruktion abhängige systematische Diskrepanz in den Messungen beobachtet werden. Da die Handhabung des neuen Glasapparates besonders einfach ist, wurde er für diese Seifenmessungen vorgezogen, wo der Nachteil eines größeren Flüssigkeitsbedarfs nicht ins Gewicht fällt.

Der neue Apparat geht aus Fig. 1 hervor. Von den drei Schenkeln ist der mittlere, B, das eigentliche Diffusionsrohr, mit einem inneren Diameter von 17,2 mm. Er endet unten in einer Glasfilterscheibe mittlerer Porosität, unter welcher die beiden anderen Schenkel angeschlossen sind. Das Rohr B wird etwa zur Hälfte mit der leichteren Flüssigkeit beschickt. Die schwerere Flüssigkeit wird in A gegossen, wobei im Raum unter der

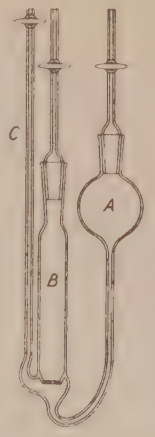


Fig. 1. Diffusionsapparat aus Glas. Diffusionsrohr B mit Glasfilterboden und Anordnung für Luftverschluß während der Temperierung. A dient als Behälter für die schwerere Flüssigkeit. Die zum Abschluß dienende Luft wird bei Einleitung der Schichtung durch das Rohr C abgelassen.

Filterscheibe eine Luftblase gebildet wird, die die beiden Flüssigkeiten während der Temperierung im Thermostaten voneinander abtrennt. Die Schichtung, und damit die Diffusion, wird durch Öffnen des Hahnes auf Schenkel C eingeleitet, indem die eingeschlossene Luftmenge durch das Rohr C entweicht. C wird unmittelbar wieder geschlossen. Eine Luftüberdruckeinrichtung (Fig. 2) wird am Schenkel A angeschlossen, bis die Grenzfläche das gewünschte Niveau in B erreicht hat, was gewöhnlich eine Zeit von $^3/_4$ Stunde in Anspruch nahm. Dann werden auch die Hähne, die A und B sperren, geschlossen. Die

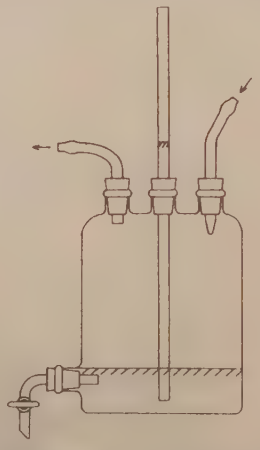


Fig. 2. Überdruckflasche zur Regulierung der Schichtungsgeschwindigkeit. Aus der Wasserleitung tropft Wasser rechts in das Gefäß langsam ein.

[2]) Die Temperatur des Thermostatenwassers wurde mit Vertex-Relais und Kontaktthermometer geregelt. Solange mit freier Wasseroberfläche gearbeitet wird, ist die Grenze der wirklich zuverlässigen Regulierung etwa zu 0,01° zu schätzen. Die Diffusionszelle soll nunmehr mit einem Wassermantel versehen werden, der vom Thermostatenwasser allseitig umgeben ist. Es ist noch unentschieden, aber fraglich, ob diese Einrichtung den Salzüberschuß entbehrlich machen kann. In Versuchen, wo Salzzusatz nicht vorgenommen werden darf, besteht — so weit vorausgesehen werden kann — die Möglichkeit zur Messung beim Dichtemaximum des Wassers, vgl. Tiselius' elektrophoretische Versuchstechnik (7). Es ist auch wahrscheinlich, daß die Lösungen staubfrei sein müssen, wenn bei äußerst kleinem Dichteunterschied (etwa unter 0,1 mg/ccm) gearbeitet werden soll.

Diffusionszeit wird vom Anfang der Schichtung aus gerechnet.

In die Überdruckflasche tropft Wasser ein; der Überdruck läßt sich am Steigrohr ablesen. Wenn Wasser in die Flasche tropft, wird der Überdruck größer und die Schichtung rascher, was in Anbetracht des immer größer werdenden Abstandes der Grenzfläche von der Filterscheibe zulässig und richtig ist.

Mit der beschriebenen Anordnung mißlang niemals eine Schichtung — ebensowenig wie mit der Schieberküvette — falls der Dichteunterschied der Lösungen für den Diffusionsversuch überhaupt ausreichend war. — Der Apparat braucht nicht aus dem Halter entfernt zu werden. Nach beendetem Versuch wird die Flüssigkeit abgesogen, mit Wasser nachgespült und mit Azeton getrocknet.

Benutzt wurde ein optischer Skalenabstand $b = 24$ cm; der quadrierte Projektionsfaktor $\left(\frac{l-b}{Gl}\right)^2$ hatte zufälligerweise mit Schieberküvette und Glasapparat denselben Wert von 0,5705.

Messungen.

Das Medium der Messungen war 1 n KCl, 0,1 n KOH, in einigen Fällen war der Alkaligehalt geringer, wie aus den Tabellen hervorgeht. Einige Versuche wurden in 1 n KCl, 2 n NH_3 ausgeführt, und zwar mit etwa übereinstimmendem Resultat, aber weit schlechterer Genauigkeit. Dieses Medium wurde deshalb verlassen.

Das Laurat wurde teils als Kaliumsalz von Fraenkel und Landau, Qualität „reinst", teils als Säure von Schering-Kahlbaum, dieselbe Qualitätsbezeichnung, verwendet, und zwar mit übereinstimmendem Resultat. Betreffend Myristat siehe S. 50. Die anderen Säuren wurden nur als Präparate von Schering-Kahlbaum in Anwendung gebracht. Die Untersuchung kann mit den entsprechenden Natronseifen wegen mangelnder Löslichkeit bei Salzzusatz in einem Konzentrationsintervall genügender Breite nicht ausgeführt werden. Sämtliche Lösungen waren sehr nahe oder auch vollkommen wasserklar[3]).

Die Diffusionskoeffizienten sollen auf die Zähigkeit des Wassers bei 20,00° umgerechnet werden. Für 1 n KCl, 0,1 n KOH wurde die relative Zähigkeit zu 1,007 bestimmt, wobei der Faktor 0,958 auf die Ausflußzeiten im Ostwaldschen Viskosimeter kommt, und der Faktor 1,0505 auf die relativen Dichten. Ein umgerechneter Wert ist in den Tabellen unter den experimentellen Hauptmittelwerten angegeben.

Die in den Tabellen angegebenen Diffusionskonstanten sind Mittelwerte aus zwei oder mehr Exponierungen ein und desselben Versuches, vgl. Tabelle IV. Wie oben hervorgehoben, gab die Messung gegen reines Lösungsmittel kein zuverlässiges Resultat. Die Deformierung der Kurve beim Messen an Kaliumlaurat 0,01 n gegen 1 n KCl, 0,0667 n KOH mit dem üblichen Zusatz von 0,1 Proz. KCl zur Vermeidung von Konvektionen geht aus Fig. 3 hervor. Die Berechnung gab den abnorm niedrigen Wert von $5{,}9 \cdot 10^{-7}$ c. g. s., aus der Breite der Kurve in der Höhe der Inflexionspunkte berechnet. Die zu kleine Breite entspricht einer langgestreckten Erhöhung der Kurve rechts in Fig. 3, gegen das reine Medium hin. (Die Richtung der Abszissenachse wird von oben nach unten in der Küvette gerechnet. Da die Seifenlösung beim Laurat leichter als das Lösungsmittel war, ist das reine Medium rechts in der Fig. 3 zu finden. Eigentlich sollten die Ordinaten negativ sein, da der Brechungsindex in der Richtung von oben nach unten fällt. Bei der Zeichnung der Figuren wurde davon abgesehen.) Das Bild der Fig. 3 entspricht dem, was bei Dissoziation der Mizellen beim Hineindiffundieren in das reine Medium erwartet werden kann.

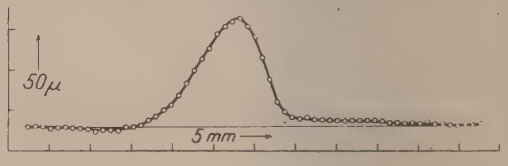


Fig. 3. Diffusionskurve mit Kaliumlaurat der Konzentration 0,01 n gegen reines Medium. Die Seifenkonzentration sinkt von links nach rechts. Die Kurve zeigt eine für Dissoziation beim Eindiffundieren in das reine Medium typische Deformierung verglichen mit der idealen Verteilungskurve. Diffusionszeit: 74000″.

Tabelle I enthält die Messungen an Kaliumlaurat in 1 n KCl mit KOH-Zusatz. Einige weniger zuverlässige Messungen in 1 n KCl, 2 n NH_3 sind zum Vergleich mitaufgenommen, aber in dem Mittelwert nicht eingerechnet. Eine systematische Abweichung der ganzen Serie vom Mittelwert $9{,}9 \cdot 10^{-7}$ c. g. s. kann nicht konstatiert werden, vgl. Fig. 4. Daß hier nicht die Zähigkeit der Lösung, sondern wesentlich nur die des Mediums auf den Koeffizienten einwirkt, ist wahrscheinlich, da die Zähigkeit mit der Seifenkonzentration wächst, aber jedenfalls kein Abfallen des

[3]) Der Verf. verdankt Herrn Dr. W. Philippoff, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, einen wertvollen Hinweis über die hohe Löslichkeit der Kaliseifen in alkalischem Medium.

Tabelle I. Kaliumlaurat in 1 n KCl. 20,00° C. Dauer des Diffusionsversuches: 2 Tage.

Konzentration Laurat (Normalität)	Alkalität (Normalität)	Diffusionskoeff. $\cdot 10^7$ (c. g. s.)
0,00/0,01	0,0667 KOH	Kurven deformiert, Fig. 3. Scheinbarer Wert: 6,0.
0,005/0,015	0,0667 KOH	9,7
0,01/0,02	0,0667 KOH	9,6
(0,01/0,02	2 n NH_3	9,3)
0,02/0,03	0,0667 KOH	9,4
0,03/0,04	0,0667 KOH	9,0
(0,04/0,05	2 n NH_3	8,7)
0,04/0,05	0,0667 KOH	10,5
0,05/0,06	0,0667 KOH	10,3
0,06/0,07	0,1 KOH	9,3
0,09/0,10	0,1 KOH	10,4
0,15/0,16	0,1 KOH	10,8

Mittelwert aus 9 Konzentrationen: 9,9

$D_{H_2O,20°}$ 10,0 · 10^{-7} c. g. s.

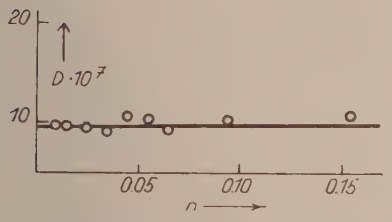


Fig. 4. Kaliumlaurat. Diffusionskoeffizient als Funktion der Konzentration.

Diffusionskoeffizienten vorliegt. Die Zähigkeit der 0,07 n Lauratlösung relativ zum reinen Medium (1 n KCl, 0,1 n KOH) wurde zu 1,045 gemessen.

Die entsprechenden Messungen an Kaliumkaprinat sind in Tabelle II verzeichnet, vgl. Fig. 5.

Tabelle II. Kaliumkaprinat in 1 n KCl. 20,00°C Dauer des Diffusionsversuches: 2 Tage.

Konzentration Kaprinat (Normalität)	Alkalität (Normalität)	Diffusionskoeff. $\cdot 10^7$ (c. g. s.)
0,01/0,02	0,1 KOH	42
(0,01/0,02	2 n NH_3	46)
0,025/0,035	0,1 KOH	13,2
0,05/0,06	0,1 KOH	11,7
0,09/0,10	0,1 KOH	13,0
0,13/0,14	0,1 KOH	12,2
0,17/0,18	0,1 KOH	11,9
0,21/0,22	0,1 KOH	10,8
(0,21/0,22	2 n NH_3	9,9)
(0,25/0,26	2 n NH_3	12,2)

Mittelwert aus 6 Konzentrationen: 12,1

$D_{H_2O,20°}$ 12,2 · 10^{-7} c. g. s.

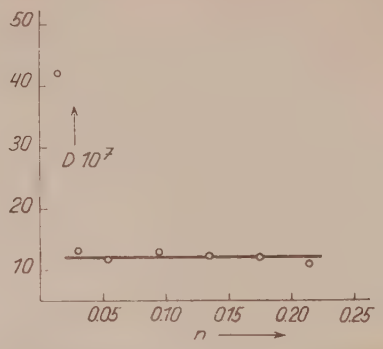


Fig. 5. Kaliumkaprinat. Diffusionskoeffizient als Funktion der Konzentration.

Auch in diesem Falle kann die Abweichung von dem Mittelwerte 12,1 · 10^{-7} c. g. s. der 6 Hauptbestimmungen als zufällige Streuung gedeutet werden. Die niedrigste Konzentration 0,01/0,02 n fällt aus der Serie ganz heraus; sie gibt den Wert 42 · 10^{-7} c. g. s. Beim Laurat konnte dagegen noch in 0,005/0,015 n Lösung keine Abweichung konstatiert werden.

Das Kaprylat schließt sich dieser Entwicklung natürlich an, wie Tabelle III und Fig. 6 lehren. Hier wird der Diffusionskoeffizient erst

Tabelle III. Kaliumkaprylat in 1 n KCl. 20,00°C. Dauer des Diffusionsversuches: 1 Tag.

Konzentration Kaprylat (Normalität)	Alkalität (Normalität)	Diffusionskoeff. $\cdot 10^7$ (c. g. s.)
0,01/0,02	0,1 KCl	53,0
0,09/0,10	0,1 KCl	41,1
0,30/0,31	0,1 KCl	18,0
0,30/0,31	0,1 KCl	19,5
0,35/0,36	0,1 KCl	16,2
0,40/0,41	0,1 KCl	14,8
0,45/0,46	0,1 KCl	17,8
0,50/0,51	0,1 KCl	15,6

Mittelwert aus 6 Bestimmungen: 17,0

$D_{H_2O,20°}$ 17,1 · 10^{-7} c. g. s.

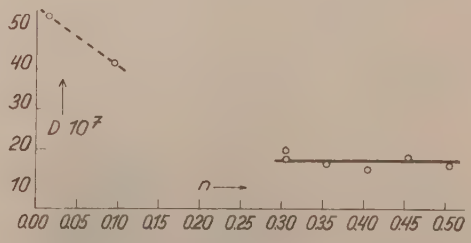


Fig. 6. Kaliumkaprylat. Diffusionskoeffizient als Funktion der Konzentration.

etwa bei der Normalität 0,30 konstant und zeigt den Wert $17 \cdot 10^{-7}$ c. g. s. Die Messungen an Kaprylat waren schwierig genau zu gestalten. Während beim Laurat und Kaprinat ein Überschuß von 0,1 Proz. KCl ausreichte, war es in der letztgenannten Serie notwendig, zu 0,2 oder 0,3 Proz. zu greifen. In einem mittleren Konzentrationsgebiet konnten keine zuverlässigen Messungen gemacht werden, indem die Berechnung der Kurven sehr schwankende Werte gab, auch innerhalb ein und desselben Versuches, was auf Konvektionen hindeutet.

Eine Meßserie an Kaprylat wird in Tabelle IV vollständiger wiedergegeben. Die entsprechenden Diffusionskurven gehen aus Fig. 7 hervor.

Tabelle IV. Kaliumkaprylat 0,30/0,31 n in 1 n KCl, 0,1 n KOH. Quadrat des Projektionsfaktors: 0,5705.

Diffusionszeit (Sek.)	Maximiordinate (μ)	Inflexionsbreite (cm auf dem Photogramm)	Diffusionskoeffizient (c. g. s.)
10800	126	0,50	16,5
21600	98	0,72	17,1
36000	79	1,00	19,8
54000	66	1,12	16,6
87900	48	1,56	19,7
		Mittelwert:	18,0

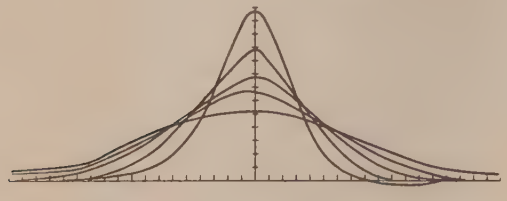


Fig. 7. Diffusionskurven an Kaliumkaprylat entsprechend Tabelle IV. Skala der Abszissenachse: Millimeter auf dem Photogramm. Skala der Ordinatenachse: 10 μ.

Daß der Diffusionskoeffizient auch hier nicht der Zähigkeit der Seifenlösung folgt, geht mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aus Fig. 8 hervor, die die Zähigkeit des Kaliumkaprylats variierender Konzentration in 1 n KCl, 0,1 n KOH wiedergibt. Die Diffusionswerte scheinen keine dem Ansteigen der Zähigkeit entsprechende sinkende Tendenz zu zeigen.

Die Messungen an Kaliummyristat können in diesem Zusammenhang kurz behandelt werden, obwohl sie von erheblichem Interesse sind; die zu kleine Löslichkeit gestattet nicht die Aufnahme der Konzentrationsabhängigkeitskurve. Nur das Intervall 0,005/0,015 n konnte in 1 n KCl, 0,1 n

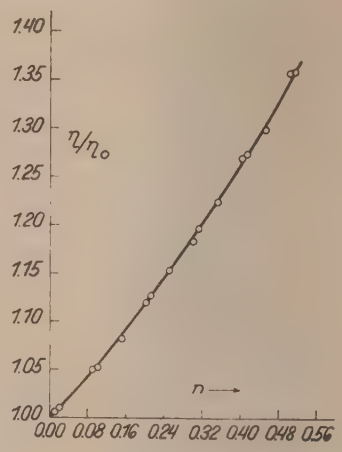


Fig. 8. Kaliumkaprylat. Zähigkeit relativ zum Medium als Funktion der Konzentration.

KOH gemessen werden. Zwei Präparate verschiedener Herkunft wurden untersucht. Kaliummyristat des British Drug House Ltd. gab den Wert $1{,}23 \cdot 10^{-7}$ c. g. s. als Mittelwert der Serie 1,37, 1,18 und 1,13. Myristinsäure „reinst" aus Kahlbaum's Darstellung gab den naheliegenden Wert 1,34 als Mittelwert der Serie 1,46, 1,40 und 1,16. Das systematische Sinken der Werte ist auffallend. Die Diffusionskurven waren nicht ganz gut ausgebildet, sondern mehr triangular als der Gauss'schen Fehlerkurve entspricht, ein Kurventypus, der auch bei anderen Messungen an hochmolekularen Substanzen beobachtet worden ist und wahrscheinlich mit einer allgemeinen Instabilität der diffundierenden Substanz im Zusammenhang steht. Aus den vor dem Versuche gealterten Lösungen mußte ein wenig kristalline Ausscheidung wegfiltriert werden. (Vgl. die ähnlichen Schwierigkeiten in der Arbeit von Jander und Weitendorf, loc. cit.) Auch der niedrige Wert des Koeffizienten deutet auf eine andere Konstitution der Myristatlösung im Vergleich mit den weniger langkettigen Homologen.

Diskussion.

Daß den konstanten Teilen der Diffusions-Konzentrationskurven ein charakteristisches Mizellenbildungsstadium entspricht, ist wohl nunmehr als sichergestellt anzusehen. In Fig. 9 sind zum Vergleich sowohl die Kurven in salzhaltigem Medium (Kaliseifen), wie die in der Arbeit von Högberg und Verfasser erhaltenen Kurven in salzfreiem Medium (Natronseifen) eingezeichnet. Aus den Kurven ist nur die Bildung einer einzigen Mizellenart herauszulesen; das gemessene Gebiet

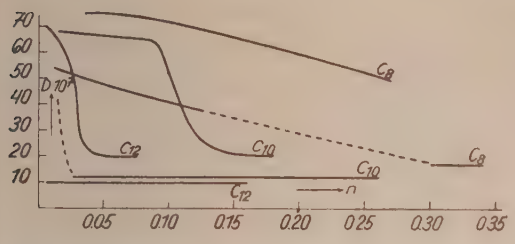


Fig. 9. Zusammenfassendes Bild des Verlaufs des Diffusionskoeffizienten bei Natronseifen in elektrolytfreiem Medium (oberes Kurvensystem) und Kaliseifen in 1 n KCl und alkalischem Medium (unteres Kurvensystem).

erstreckt sich nicht bis zu den hohen Konzentrationen, die bei den röntgenographischen Messungen von Heß, Philippoff und Kiessig (9) und von Stauff (10) zur Anwendung gelangten. Da u. a. die Konzentrationsdifferenz der beiden Lösungen im Diffusionsversuch nicht gut unter 0,01 n gehalten werden konnte, war es nicht möglich, definierte Vorstadien der Aggregierung im Sinne Ekwall's (11) bei niedrigen Konzentrationen aufzulösen. Der Zusammenhang zwischen den von Ekwall ausgeführten Messungen der Hydroxylionenaktivität und unseren früheren Diffusionsmessungen wurde schon von Ekwall behandelt, loc. cit. 1941. Die Messungen entsprechen auch den von Hartley und Mitarbeitern entwickelten Vorstellungen. Das Mizellenbildungsintervall rückt mit wachsender Kettenlänge rasch gegen niedrigere Konzentrationen und wird dabei natürlich immer steiler und enger. Ein sehr starker Effekt des Salzzusatzes ist zu bemerken. Beim Laurat liegt das Umwandlungsgebiet in salzfreiem Medium etwa bei 0,025 n; in 1 n KCl, 0,1 n KOH ist die Mizellenbildung schon bei 0,005 n voll ausgebildet. Beim Kaprinat ändert sich die Lage von etwa 0,11 n bis 0,02 n.

Der niedrige Diffusionswert beim Myristat, $D = 1{,}3 \cdot 10^{-7}$ c. g. s., entspricht wahrscheinlich einer anderen Mizellenart, deren Bildung, wegen des hohen Salzgehaltes, bei dieser Kettenlänge schon in 0,01 n Lösung in Erscheinung tritt. Die Beobachtung dieses niedrigen Diffusionskoeffizienten bei 14 C-Atomen zeigt sogleich, daß die Verhältnisse nicht zu einfach beurteilt werden dürfen. Die Diffusionsmessungen von Hartley und Runnicles (loc. cit.) an Zetylpyridiniumchlorid betreffen eine Kettenlänge von 16 C-Atomen, der Salzgehalt betrug bis zu 1 n. Die Substanz zeigte einen approximativ konstanten Diffusionswert von $9 \cdot 10^{-7}$ c. g. s. bei 25° C, was sich den hier mitgeteilten Messungen gut anschließt, während das Myristat aus der Serie gänzlich herausfällt. Hier liegt also eine Individualität vor, und die Verhältnisse werden nicht in einfacher Weise von der Kettenlänge beherrscht.

Daß sehr einfache Verhältnisse nicht vorliegen können, geht schon aus den verschiedenen Löslichkeiten der K^+- und Na^+-Seifen hervor. Die Individualität, die im Gleichgewicht zwischen Lösung und fester Phase sich leicht beobachten läßt, ist auch im Gleichgewicht zwischen Lösung und Mizelle zu erwarten, da die Mizellen nach allgemeiner Ansicht wenigstens an der Oberfläche Gegenionen an sich gebunden halten. Deshalb erscheint es wünschenswert, die Messungen von Högberg und Verfasser (loc. cit.) an Natronseifen auch mit Kaliseifen auszuführen. Es sollten jedoch die sphärischen Hartley'schen Mizellen von der Art der Gegenionen weit weniger abhängen als die höheren Mizellen, die, wenn die Betrachtung auf Raumtemperatur beschränkt wird, den kristallinen Ausscheidungen nahestehen werden. Die bisherigen orientierenden Messungen gestatten offenbar noch nicht, ein irgendwie vollständiges Bild zu entwerfen.

Vom Standpunkte des Stokes'schen Gesetzes und der Theorie Hartley's sollten die Radien der Mizellen den Diffusionskoeffizienten umgekehrt proportional sein, und zwar gilt dabei für Wasser von 20,00° $Dr = 2{,}14 \cdot 10^{-13}$ c. g. s. Aus den in den Tabellen I—III mitgeteilten, auf Wasser umgerechneten Mittelwerten der Diffusionskoeffizienten berechnet sich $r_{12} = 21{,}4$ Å, $r_{10} = 17{,}5$ Å und $r_8 = 12{,}5$ Å. Hartley und Runnicles fanden in NaCl-Lösungen im Mittel $r = 27{,}2$ Å. Der Mizellenradius sinkt jedoch rascher als die Kettenlänge, wenn auch nicht in besonders auffallender Weise, wie die Serie der Quotienten von Radius und Kettenlänge lehrt: 1,78, 1,76, 1,56 (Zetylpyridiniumchlorid: 1,70). Wegen der konstitutiven Verschiedenheiten, Einfluß der Gegenionen usw. ist eine quantitative Übereinstimmung nicht vorauszusehen.

Zusammenfassung.

Ein neues Diffusionsgefäß aus Glas mit Glasfilterscheibe und Luftverschluß zur Ausführung der Schichtung wird beschrieben.

Mittels Diffusionsmessungen, die nach der Konzentration differentiell ausgeführt wurden, konnte die Konzentrationsfunktion des Diffusionskoeffizienten der Kaliseifen der Kapryl-, Kaprin- und Laurinsäure in salz- und alkalihaltigem Medium ermittelt werden. Die Mizellen-

bildung zeigte sich beim Laurat schon in 0,005 n Lösung voll ausgebildet, beim Kaprinat in 0,03 n, aber beim Kaprylat erst etwa in 0,3 n Lösung. Oberhalb dieser Konzentration konnte in dem gemessenen Bereich keine Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten beobachtet werden. Das Kaliummyristat fällt mit einem viel kleineren Diffusionskoeffizienten aus der Serie scheinbar heraus, was in Zusammenhang mit der bei wachsender Kettenlänge sinkenden Löslichkeit gebracht wurde.

* * *

Bei den Messungen an Kaprylatlösungen assistierte Herr Gunnar Lundblad, dem ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank sagen möchte.

Schrifttum.

1. O. Lamm und H. Högberg, Kolloid-Z. **91**, 10 (1940).
2. G. Jander und K. F. Weitendorf, Angew. Chem. **47**, 197 (1934).
3. G. S. Hartley und D. F. Runnicles, Proc. Roy. Soc. London A **168**, 420 (1938).
4. A. Tiselius, Kolloid-Z. **59**, 306 (1932).
5. K. O. Pedersen in „Die Ultrazentrifuge" von The Svedberg und K. O. Pedersen (Dresden und Leipzig 1940).
6. O. Lamm, Diss. Uppsala 1937 (Nova Acta Reg. Soc. Sci. Ups. IV **10**, Nr. 6); in „Die Methoden der Fermentforschung", herausgegeben von E. Bamann und K. Myrbäck (Leipzig 1941).
7. A. Tiselius, Trans. Faraday Soc. **33**, 524 (1937).
8. The Svedberg, Kolloid-Z. **36**, Erg.-Bd., 53 (1925).
9. K. Heß, W. Philippoff und H. Kiessig, Kolloid-Z. **88**, 40 (1939).
10. J. Stauff, Kolloid-Z. **89**, 224 (1939).
11. P. Ekwall, Kolloid-Z. **92**, 141 (1940); **94**, 42 (1941).

Aus dem Zentrallaboratorium der Wernerwerke der Siemens & Halske AG., Berlin-Siemensstadt.

Wasseraufnahme von Gummi im Zusammenhang mit einigen allgemeinen Fragen der Quellung.

Von H. Veith (Berlin-Siemensstadt).

(Eingegangen am 22. November 1941)

Inhaltsübersicht.

I. Der Wasseraufnahmevorgang bei Gummi.
1. Experimentelle Ergebnisse und empirische Formeln. Qualitative Folgerungen.
2. Rechnungen.
3. Elastischer Effekt.

II. Übertragung der obigen Vorstellungen auf allgemeine Quellungsvorgänge.
1. Elastischer Effekt und zeitlicher Verlauf bei allgemeinen Quellungsvorgängen (Gelatine).
2. Raoult'sches Gesetz bei allgemeinen Quellungsvorgängen. S-Form der Quellungsisotherme.
3. Erörterung des elastischen Effektes im Gleichgewichtsfall.

I. Der Wasseraufnahmevorgang bei Gummi.

1. Experimentelle Ergebnisse und empirische Formeln. Qualitative Folgerungen.

Die Wasseraufnahme von technischem Gummi[1]) bei Lagerung in reinem Wasser oder in Wasserdampf mit 100 Proz. relativem Dampfdruck weist insofern eine gewisse Eigentümlichkeit auf, als der zeitliche Verlauf erstens sehr langsam vonstatten geht und zweitens selbst nach Zeiträumen von Jahren sich noch keine merkliche Sättigung einstellt. Die Wasseraufnahme vollzieht sich vielmehr zeitlich gemäß einer parabelartigen Kurve, die zahlenmäßig durch eine Potenz mit dem Exponenten $^1/_2$ gut wiedergebbar ist. Der wesentliche empirische Sachverhalt bei Lagerung in reinem Wasser läßt sich daher in der Formel

$$n = K_1 \sqrt{t} \qquad (1)$$

zusammenfassen. n bedeutet die aufgenommene Menge Wasser je Volumeinheit, K_1 eine Konstante. Diese Beobachtungen sind in einer Reihe von Arbeiten [1] niedergelegt. Die Fig 1, 2 und 3 stellen die Ergebnisse dar. In der Arbeit von H. Veith wurde die zeitliche Quadratwurzelbeziehung begründet. Diese Ableitung wird weiter unten in allgemeinem Zusammenhange wiederholt[2]). Es zeigte sich dabei, daß der Wasseraufnahmevorgang von Gummi bei Lagerung

[1]) Unter technischem Gummi wird hier der mit relativ hohen Prozentsätzen von meist anorganischen Füllstoffen (Kreide, Ruß, Talkum, Kaolin usw.) versehene vulkanisierte Natur- oder Synthese-Kautschuk verstanden. Kautschuk selbst als reiner Kohlenwasserstoff nimmt bekanntlich praktisch kein Wasser auf.

[2]) Die nochmalige erweiterte Bearbeitung erfolgte einer Anregung von Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald entsprechend, dem ich für das so gezeigte Interesse meinen besonderen Dank ausspreche.

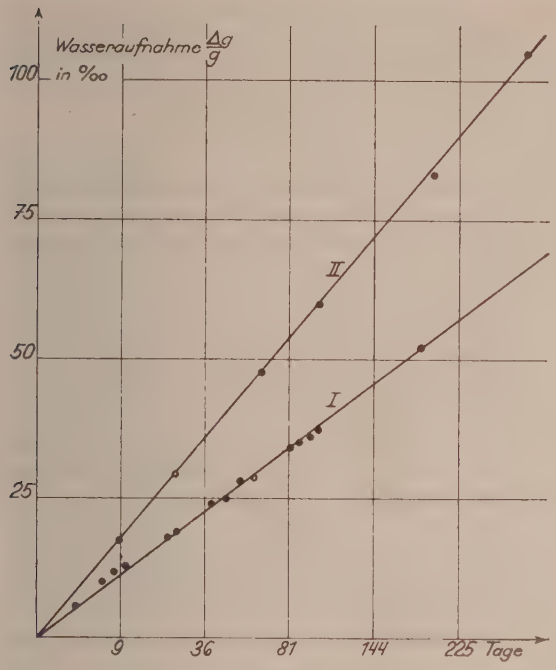


Fig. 1. Wasseraufnahme bei Lagerung in reinem Wasser, Quadratwurzelbeziehung (Zeit in quadratischem Maßstab gezeichnet). I.: Eigene Messungen. II.: Messungen von Lowry und Kohmann.

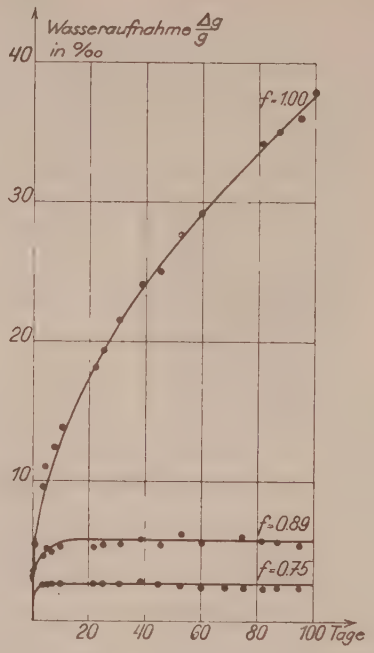


Fig. 2. Wasseraufnahme bei Lagerung in destillierten Wasser (f = 1,00) und in Lösungen mit den realtiven Feuchtigkeiten f = 0,89 und f = 0,75.

in reinem Wasser als Quellungsvorgang zu erklären ist, daß also der selbst nach längeren Zeiten noch erfolgende stetige Anstieg des Gewichtes nicht die Annahme von Komplikationen, wie Oxydation usw., vorauszusetzen braucht.

Für die Lagerung in wässerigen Lösungen gelten (vgl. Fig. 2 und 3) etwas veränderte Gesetzmäßigkeiten, die den von normalen Quellungsvorgängen her gewohnten näherkommen. Je nach der Konzentration der Lösungen oder bei Lagerung in Wasserdampf, je nach dem relativen Dampfdruck, stellt sich nach verhältnismäßig kürzerer Zeit Sättigung ein. Die Wasseraufnahme selbst wird geringer mit kleiner werdendem relativem Dampfdruck der Lösung. Bemerkenswert ist hier, wie dies vor allem von H. H. Lowry und G. T. Kohmann [1] festgestellt wurde, daß sowohl die Höhe des Sättigungswertes als auch der vorhergehende zeitliche Verlauf übereinstimmen einerseits bei Lagerung der Gummiproben in den Lösungen, andererseits bei Lagerung in einer reinen Wasserdampfatmosphäre äquivalenten relativen Dampfdruckes[3]).

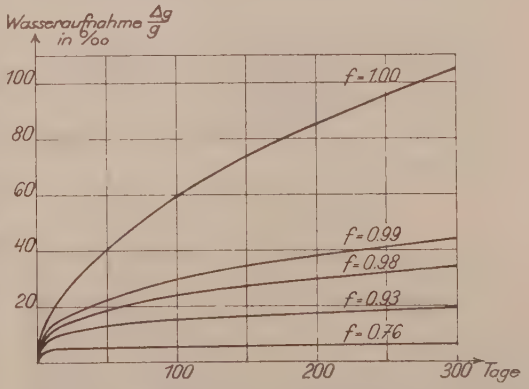


Fig. 3. Wasseraufnahme nach Lowry und Kohmann bei Lagerung in verschiedenen relativen Dampfdrucken f = 1,00; f = 0,99; f = 0,98; f = 0,93; f = 0,76.

Als Quellungsvorgang trägt der Wasseraufnahmevorgang von technischem Gummi osmotischen Charakter, wie dies bereits in den Arbeiten von H. H. Lowry und G. T. Kohmann [1], R. R. Williams und A. R. Kemp [2] bemerkt

[3]) Dies gilt selbstverständlich nur für solche wässerigen Lösungen, deren gelöste Bestandteile in keine zusätzliche Wechselwirkung mit dem Gummi treten.

wurde. Dabei spielen die den normalerweise wasserunlöslichen Füllstoffen anhaftenden, mengenmäßig geringfügigen wasserlöslichen Bestandteile eine Hauptrolle. Diese geraten meist unvermeidlich während des Herstellungsprozesses in das als Streckmittel oder aus sonstigen Gründen zugesetzte Füllgut. Der technische Gummi kann daher als eine Gesamtheit kleiner osmotischer Zellen aufgefaßt werden, wie dies in Fig. 4 dar-

Fig. 4.
Technischer Gummi mit eingelagerten Füllstoffen.

gestellt ist. Im reinen Kautschuk sind die meist in der Ordnung von 1 μ großen Körner des Füllstoffes eingelagert. An der Grenzfläche dieser Körner befindet sich eine Schicht wasserlöslicher Substanzen. Hat der Gummi bereits Wasser aufgenommen, so tritt an Stelle dieser Schicht eine wässerige Lösung in einer dem jeweiligen Wassergehalt entsprechenden Verdünnung. In Fig. 5

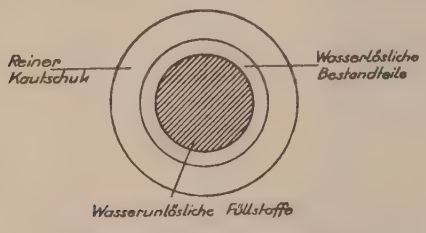


Fig. 5. Technischer Gummi als osmotische Zelle.

sind die Verhältnisse noch einmal an Hand eines Ersatzschemas dargestellt. Und zwar sind hier der reine Kautschuk, die Menge aller wasserunlöslichen Füllstoffe sowie die aller wasserlöslichen Bestandteile zu je einer einheitlichen konzentrisch um den Füllstoffbestandteil angeordneten kugelförmigen Schicht zusammengefaßt. Auf diese Weise sei die dem folgenden zugrunde liegende Vorstellung des Gummis als osmotische Zelle verdeutlicht: Die Membran wird gebildet durch den reinen Kautschuk, der Zellinhalt durch die wasserlöslichen Bestandteile bzw. die wässerige Lösung, während der Rest den für den Vorgang an und für sich unwesentlichen, lediglich volumausfüllenden Teil der wasserunlöslichen Füllstoff-Bestandteile bildet.

Bezüglich der Wasseraufnahmegeschwindigkeit werde zunächst auf die bekannte, oft bei Quellungsvorgängen herangezogene Gleichung von Pascheles [3] hingewiesen:

$$\frac{dn}{dt} = K'(n_s - n);$$

t bedeutet die Zeit, n_s die im Sättigungsfall, n die jeweilige aufgenommene Wassermenge je Volumeinheit. Die Quellungsgeschwindigkeit ist hier, was auch zunächst einleuchtet, der Entfernung vom Sättigungsgrad proportional gesetzt. Offensichtlich trifft diese Gleichung in keiner Weise im Falle wassergelagerten Gummis zu, weil sich selbst nach geraumer Zeit noch keine Sättigung bemerkbar macht. Aber selbst bei Annahme eines n_s-Wertes, der noch weit oberhalb der meßbaren n-Werte liegt, müßte, da dann n vernachlässigbar gegen n_s ist, die Zeitkurve der Wasseraufnahme linear mit endlicher Neigung aus dem Nullpunkt herausgehen. Dagegen folgt aus dem in Gleichung (1) zusammengefaßten erfahrungsmäßigen Zusammenhang für die Aufnahmegeschwindigkeit, wenn K'' eine Konstante bedeutet, die folgende Beziehung:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{K''}{n}, \qquad (2)$$

also umgekehrte Proportionalität mit der aufgenommenen Wassermenge n bzw. dem Quellungsgrad. Eine derartige Beziehung erscheint zunächst physikalisch unverständlich. Erst wenn man bedenkt, daß der Wasseraufnahmevorgang kein Strömungsvorgang, sondern ein Diffusionsvorgang ist, wird eine Beziehung nach Gleichung (2) physikalisch klarer. Da die Wasseraufnahme während der Eindiffusion nicht in Form flüssigen Wassers, sondern in molekularer Verteilung erfolgt, so ist der Unterschied der Dampfdrucke des Wassers außerhalb des Gummis und des bereits im Gummi in Form wässeriger Lösung befindlichen Wassers als maßgebend für die Geschwindigkeit des Vorganges anzusehen. Setzt man die Quellungsgeschwindigkeit diesem Dampfdruckunterschied proportional und benutzt, was in erster Näherung erlaubt ist, zur Bestimmung des „inneren Dampfdruckes" p das Raoult'sche Gesetz, so erhält man für die Lagerung in reinem Wasser:

$$\frac{dn}{dt} = K'''\Delta p = K'''p_0\frac{n_L}{n+n_L};$$

K''' bedeutet eine Konstante, p_0 den Sättigungsdruck des reinen Wassers und n_L die Molzahl wasserlöslicher Substanzen im Gummi. n steht jetzt im Nenner, n_L ist als konstant zu betrachten. Weiter unten ergibt sich, daß schon nach kurzer

Lagerzeit n_L gegen n klein wird, so daß auf diese Weise sich die empirische Beziehung (2) ergibt.

2. Rechnungen.

Im folgenden wird die soeben dargelegte Auffassung des Dampfdruckunterschiedes als treibende Kraft beim Wasseraufnahmevorgang rechnerisch durchgeführt. Dabei sei folgendes noch bemerkt: Bereits oben war die Gleichheit der Wirkung einer Lagerung in wässeriger Lösung einerseits und in einer Dampfatmosphäre äquivalenten relativen Dampfdruckes andererseits festgestellt. Daraus ergibt sich, daß es nicht unbedingt erforderlich ist, tatsächlich im Gummi kleine dampferfüllte Räume anzunehmen; denn, wenn an der Oberfläche des Gummis eine Dampfatmosphäre und eine unmittelbar angrenzende Flüssigkeit gleichen Dampfdruckes in gleicher Weise wirken, so kann dasselbe auch für den im Innern stattfindenden Kondensationsvorgang angenommen werden. Die Rechnungen beziehen sich auf plattenförmige Gummiproben, an denen die obigen Gesetzmäßigkeiten festgestellt wurden. Die in der Zeiteinheit durch die Oberfläche F einer solchen Gummiprobe eintretende Menge Wasser $\frac{dw}{dt}$ ist, den obigen Ausführungen entsprechend, dem zwischen innen und außen bestehenden Dampfdruckunterschied proportional zu setzen:

$$\frac{dw}{dt} = K \cdot F \cdot (p_u - p). \tag{3}$$

Es bedeuten w die Zahl der eintretenden Mole Wasser, p den „Dampfdruck im Innern" und p_u den Dampfdruck außerhalb. Dabei kann p_u auch kleiner als der Sättigungsdruck p_0 reinen Wassers sein, der Fall wässeriger Lösungen als Lagerflüssigkeit ist also mit eingeschlossen. Für die molare Konzentration n des aufgenommenen Wassers gilt dann:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\frac{dw}{dt}}{v} = \frac{\frac{dw}{dt}}{Fa},$$

wenn v das Volumen und a die Dicke der Platte bezeichnen. Damit wird

$$\frac{dn}{dt} = \frac{K}{a}(p_u - p)$$

oder wenn

$$\Delta p_u = p_0 - p_u$$

und wieder gemäß dem abgekürzten Raoultschen Gesetz

$$p = p_0 \frac{n}{n + n_L}$$

gesetzt wird:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{K}{a}\left(\Delta p_u - p_0 \frac{n_L}{n + n_L}\right). \tag{4}$$

In Gleichung (4) liegt damit die Differentialgleichung für den zeitlichen Verlauf der Wasseraufnahme in einer plattenförmigen Gummiprobe vor. Die Lösung lautet für den Fall reinen Wassers als umgebende Flüssigkeit, d. h. also:

$$\Delta p_u = 0$$

$$(n + n_L) = \sqrt{2 n_L \frac{K}{a} p_0}\sqrt{t + \frac{a n_L}{2 K p_0}}. \tag{5}$$

An Stelle der molaren Konzentration n sei noch der durch die Wasseraufnahme verursachte relative Gewichtszuwachs $\frac{\Delta g}{g}$ eingeführt:

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{M_0 \cdot n}{\varrho}. \tag{6}$$

Hierin bedeuten $M_0 = 18$ das Molgewicht des Wassers und ϱ die jeweilige Wichte der gequollenen Gummiprobe. Aus Gleichung (5) wird so:

$$\frac{\Delta g}{g} + \frac{M_0}{\varrho} n_L = \frac{M_0}{\varrho}\sqrt{2 n_L \frac{K}{a} p_0}\sqrt{t + \frac{a n_L}{2 K p_0}}. \tag{7}$$

Wie weiter unten aus den numerischen Werten für die Konstanten sich ergibt, sind die Ausdrücke $\frac{M_0 n_L}{\varrho}$ und $\frac{a n_L}{2 K p_0}$ bereits bei sehr kleinen Zeiten gegen $\frac{\Delta g}{g}$ und t zu vernachlässigen. Somit ergibt sich für den Gewichtszuwachs einer in reinem Wasser gelagerten Gummiprobe das in Gleichung (7) wiedergegebene Quadratwurzelgesetz. Als wesentliche bestimmende Größe enthält Formel (7) die Anzahl der im Gummi befindlichen wasserlöslichen Substanzen: n_L. Diese Zahl ist, wie sogleich gezeigt wird, auf Grund der Versuchswerte bei Lagerung derselben Gummiproben in wässerigen Lösungen einer Bestimmung zugänglich. Für diesen Fall, also für

$$\Delta p_u > 0$$

lautet das Integral von Gl. (4):

$$\frac{n}{\Delta p_u} + \frac{p_0 n_L}{\Delta p_u^2} \ln\left(1 - \frac{n \Delta p_u}{n_L (p_0 - \Delta p_u)}\right) = -\frac{K}{a} t. \tag{8}$$

Aus Gl. (8) ergibt sich der Sättigungswert n_s für die molare Konzentration dadurch, daß der Klammerausdruck hinter dem Logarithmuszeichen gleich 0 gesetzt wird ($t = \infty$):

$$n_s = n_L\left(\frac{p_0}{\Delta p_u} - 1\right).$$

Damit schreibt sich Gl. (8) auch:

$$\frac{n}{\Delta p_u} + \frac{p_0 n_L}{\Delta p_u^2} \ln\left(1 - \frac{n}{n_s}\right) = -\frac{K}{a} t. \tag{8a}$$

Führt man den relativen Dampfdruck f der umgebenden Lösung, also

$$\frac{p_u}{p_0} = f$$

ein, so erhält man nach einer kleinen Umrechnung:

$$\frac{n}{n_s} + \frac{1}{f}\ln\left(1-\frac{n}{n_s}\right) = -p_0\frac{K}{a\cdot n_L}\frac{(1-f)^2}{f}t \quad (8\,b)$$

oder nach Einführung von Gl. (6)

$$\frac{\Delta g}{\Delta g_s} + \frac{1}{f}\ln\left(1-\frac{\Delta g}{\Delta g_s}\right) = -p_0\frac{K}{a\cdot n_L}\frac{(1-f)^2}{f}t, \quad (9)$$

wenn Δg_s den Gewichtszuwachs der Gummiprobe im Sättigungsfall bezeichnet. An Stelle von n_s sei noch $\frac{\Delta g_s}{g}$ in Abhängigkeit des relativen Dampfdruckes der umgebenden Lösung angegeben. Und zwar ist nach Gleichung (6):

$$\frac{\Delta g_s}{g} = \frac{M_0}{\varrho}n_s = \frac{M_0}{\varrho}n_L\left(\frac{p_0}{\Delta p_u}-1\right) = \frac{M_0}{\varrho}n_L\frac{f}{1-f}. \quad (10)$$

Gleichung (10) kann nun unter Zugrundelegung der empirischen Kurven (Fig. 1 und 2) zur Bestimmung der Molzahl der wasserlöslichen Substanzen verwendet werden. Es ergeben sich so die folgenden Werte aus den eigenen Messungen:

$$n_L = 0{,}5\cdot 10^{-4}\ \text{Mole/cm}^3$$

und aus den Kurven von H. H. Lowry und G. T. Kohmann:

$$n_L = 1\cdot 10^{-4}\ \text{Mole/cm}^3.$$

Nimmt man an, daß die wasserlöslichen Substanzen ein mittleres Molgewicht von etwa 50 haben, so ergeben sich dementsprechend $25\cdot 10^{-4}$ bzw. $50\cdot 10^{-4}$ g/ccm an wasserlöslichen Substanzen, also etwa 0,25 bzw. 0,5 Gewichtsprozente. Gleiche Werte wurden größenordnungsmäßig übrigens auch auf analytischem Wege [4] bestimmt, doch dürfte die analytische Methode weniger einfach sein als die oben dargelegte. Nimmt man einen durchschnittlichen Füllstoffgehalt von etwa 50 Proz. an, so ersieht man, daß bereits 1 Proz. an wasserlöslichen Verunreinigungen des Füllstoffes die festgestellte Größenordnung der Wasseraufnahme hervorrufen können.

Die obigen n_L-Werte wurden nun bei der weiteren numerischen Auswertung der Gleichungen (7) und (9) zugrunde gelegt. Für die zweite noch freie Unbekannte dieser Gleichungen $\frac{K}{a}$ erwiesen sich die Werte

$$\frac{K}{a} = 1{,}64\cdot 10^{-6}\ \text{cm}^{-3}\ \text{h}^{-1}\ \text{Torr}^{-1}$$

(eigene Messungen) und

$$\frac{K}{a} = 1{,}31\cdot 10^{-6}\ \text{cm}^{-3}\ \text{h}^{-1}\ \text{Torr}^{-1}$$

(Messungen von H. H Lowry und G. T. Kohmann) als für die jeweilige Kurvenschar maßgebend. Die ausgezogenen Kurven der Fig. 2 und 3 stellen die mit den genannten Werten von n_L und $\frac{K}{a}$ berechneten dar. Sie decken sich befriedigend mit den Messungen. Wegen des Zusammenhangs der $\frac{K}{a}$-Werte mit dem Diffusionskoeffizienten von Wasser durch Gummi sei auf die Arbeit H. Veith [1] verwiesen. Die so ermittelten $\frac{K}{a}$-Werte lassen auf Diffusionskoeffizienten schließen, die mit den nach direkten Methoden bestimmten weitgehend übereinstimmen.

Wie bereits erwähnt, zeichnen sich die Kurven bei Lagerung unter relativen Dampfdrucken $f < 1$ schon bei geringen Differenzen gegenüber dem Wert $f = 1$ durch eine verhältnismäßig rasche Einstellung des Sättigungswertes aus, im Gegensatz zu dem Verhalten bei Lagerung in reinem Wasser oder einer entsprechenden Dampfatmosphäre. Diese Tatsache wird durch Gleichung (9) gut wiedergegeben. Berechnet man aus Gleichung (9) die Zeit t_e, die bis zum Erreichen des Sättigungswertes auf $\frac{1}{e}$ desselben verstreicht, so ergibt sich

$$t_e = \frac{a\cdot n_L}{K\cdot p_0}\cdot\frac{1-f+\frac{f}{e}}{(1-f)^2}. \quad (11)$$

Gl. (11) ist in Fig. 6 dargestellt. Man ersieht, daß erst oberhalb von $f = 90$ Proz. die Einstellungsdauer äußerst stark ansteigt, um bei $f = 1$ unendlich zu werden, in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Damit sind alle wesentlichen Versuchsergebnisse bei der Wasseraufnahme plattenförmiger Gummiproben unter Zugrundelegung des Ansatzes 3 (Annahme des inneren Dampfdruckes) in quantitativer Weise abgeleitet.

Wie weitgehend der innere Dampfdruck bei Gummi in Erscheinung tritt, sei noch an Hand eines von R. L. Taylor, D. B. Herrmann und A. R. Kemp [5] angegebenen Versuches verdeutlicht. Diese ließen durch eine Gummiplatte Wasser im stationären Zustand diffundieren. Die Gummiplatte wurde sodann schichtweise auseinandergenommen und die einzelnen Schichten zur Feststellung des Wassergehaltes ausgewogen. Das sich so ergebende Konzentrationsgefälle stellt sich dabei nicht als linear heraus, wie es etwa bei einer unmittelbaren Anwendung des Fickschen Gesetzes zu erwarten gewesen wäre. Der Konzentrationsverlauf war vielmehr hyperbolisch. Dagegen erwiesen sich die zu den Wassergehalten der einzelnen Schichten gehörigen Gleichgewichts-

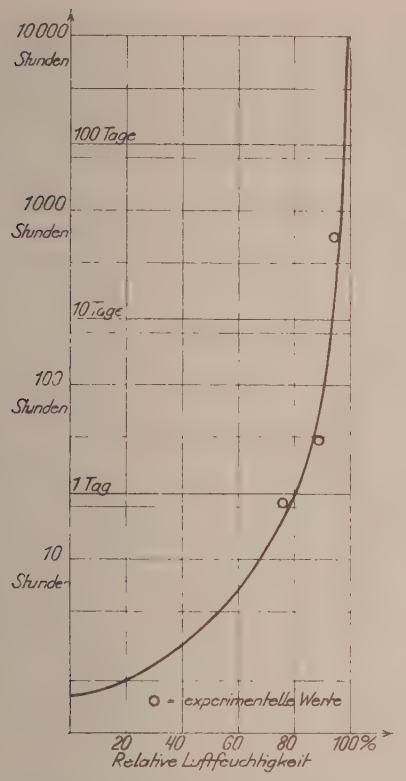


Fig. 6. Einstellungsdauer t_e des Sättigungswertes beim Wasseraufnahmevorgang von Gummi in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit nach Gl. (11).

dampfdrucke als durchaus linear vom Sättigungsdruck reinen Wassers auf der einen Seite, zum Wert 0 auf der anderen Seite abfallend.

3. Elastischer Effekt.

Eine in den obigen Ausführungen gemachte Vernachlässigung besteht darin, daß infolge des aufgenommenen Wassers die Gummiprobe unter einer gewissen elastischen Spannung P steht, und damit das aufgenommene Wasser eine geringe Erhöhung Δp_+ seines Sättigungsdruckes erfährt. Die thermodynamische Formel für diese Dampfdruckerhöhung lautet:

$$\ln\left(1+\frac{\Delta p_+}{p}\right) = P\frac{v_{fl}}{RT}, \qquad (12)$$

wobei v_{fl} das Molvolumen der kondensierten Phase der Flüssigkeit, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur sind [6]. Da es sich hierbei, wie erwähnt, meist um kleine Beträge Δp_+ handelt, kann man an Stelle von (12) auch schreiben:

$$\frac{\Delta p_+}{p} = P\cdot\frac{v_{fl}}{RT}. \qquad (12a)$$

Der hydrostatische Druck ist im Falle des feuchten Gummis durch den reinen Kohlenwasserstoffgummi, in dem Schema der Fig. 5 also von der äußeren der drei Schichten, verursacht. Überschlagsmäßig ergibt er sich aus dem linearen Elastizitätsmodul des Gummis gemäß der Gleichung

$$P = E\frac{\Delta l}{l} = \frac{E}{3}\cdot\frac{\Delta v}{v}, \qquad (13)$$

wenn $\frac{\Delta l}{l}$ die relative, durch die Quellung hervorgerufene Änderung der linearen Dimensionen und $\frac{\Delta v}{v}$ die relative Volumzunahme bedeutet. Andererseits ist Δv zahlenmäßig gleich dem Gewicht Δg des aufgenommenen Wassers, und somit $\frac{\Delta v}{v}$ zahlenmäßig gleich der Konzentration des letzteren in g/ccm. Oder es gilt, wenn man die Molkonzentration n ins Auge faßt:

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{M_0}{\varrho_0}n,$$

worin $M_0 = 18$ g wie oben das Molgewicht des Wassers und $\varrho_0 = 1\ \frac{g}{cm^3}$ seine Wichte sind. Aus Gl. (13) wird damit:

$$P = \frac{1}{3}E\frac{M_0}{\varrho_0}n = 6E\frac{n}{1/cm^3}. \qquad (14)$$

Führt man Gl. (14) in Gl. (12) ein, so ergibt sich:

$$\frac{\Delta p_+}{p} = 6E\frac{n}{1/cm^3}\frac{v_{fl}}{RT}.$$

Nach Einführung numerischer Werte: $E = 2$ kg/cm^2, $R = 82$ cm$^3\cdot$at$\cdot$Grad^{-1}, $T = 293^0$, $v_{fl} = 18$ cm^3 wird:

$$\frac{\Delta p_+}{p} = 0{,}009\frac{n}{1/cm^3}. \qquad (15)$$

Mittels Gleichung (15) ist der erwähnte Effekt der Dampfdruckerhöhung infolge innerer Spannung zu jedem durch n vorgegebenen Quellungsgrad abgeschätzt. In Fig. 7 ist $\frac{\Delta p_+}{p_0}$ gemäß Gl. (15) dargestellt. In dem in Fig. 7 wiedergegebenen Konzentrationsgebiet liegt der innere Dampfdruck p bereits so stark in der Nähe des Sättigungsdruckes p_0 von reinem Wasser, daß in diesem Bild $\frac{\Delta p}{p}$ an Stelle von $\frac{\Delta p_+}{p_0}$ gesetzt werden kann. Als Abszisse sind sowohl die molare Wasseraufnahme n als auch die zugehörigen gewichtsmäßigen $\frac{\Delta g}{g}$-Werte eingetragen. Ferner sind an der Abszisse die diesen Wasseraufnahmewerten

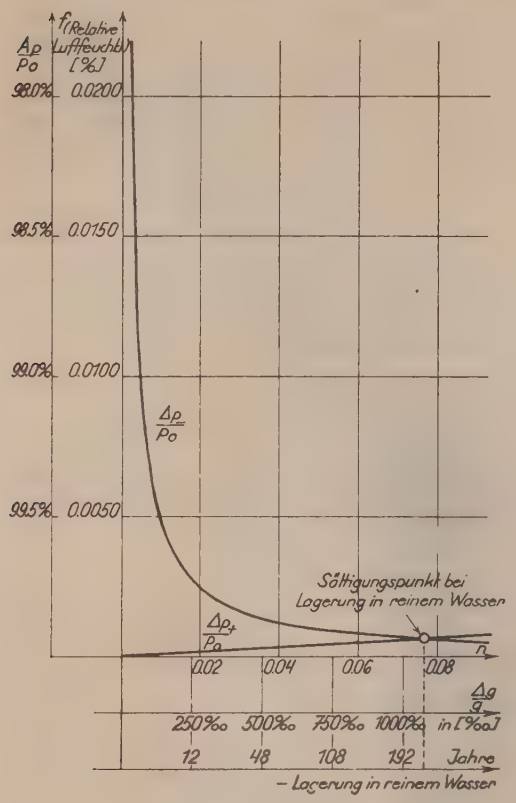


Fig. 7. Raoult'sche Dampfdruckerniedrigung Δp_- und Dampfdruckerhöhung Δp_+ infolge innerer Spannung der Gummiprobe in Abhängigkeit von der augenommenen Wassermenge bzw. der zugehörigen Lagerzeit in reinem Wasser.

entsprechenden Lagerzeiten in reinem Wasser wiedergegeben. Es ergibt sich so eine schwach geneigte Gerade. Im Vergleich dazu ist die Kurve für die oben angewandte, durch die wasserlöslichen Bestandteile verursachte Raoult'sche Dampfdruckerniedrigung $\frac{\Delta p_-}{p_0}$ ebenfalls in Abhängigkeit von der Wasseraufnahme in Fig. 7 gezeichnet. Man ersieht so, daß tatsächlich der Spannungseffekt während mehrerer Jahrzehnte, vom Beginn der Wasserlagerung an gerechnet, vernachlässigt werden kann. Gleichzeitig geht aus Fig. 7 hervor, daß erst, wenn die Wasseraufnahme $\frac{\Delta g}{g}$ etwa 100 Proz. erreicht hat, die Gummiplatte ihr Volumen also ungefähr verdoppelt hat, auch bei Lagerung in reinem Wasser sich ein Gleichgewicht einstellt. Dies ist jedoch, wie Fig. 7 zeigt, erst nach etwa 200 Jahren der Fall.

Das Quadratwurzelgesetz dürfte sich dementsprechend bei plattenförmigen Gummiproben unter der Voraussetzung der Beständigkeit ihrer chemischen Beschaffenheit über ungewöhnlich lange Beobachtungsdauern hin als zutreffend erweisen.

II. Übertragung der obigen Vorstellungen auf allgemeine Quellungsvorgänge.

1. Elastischer Effekt und zeitlicher Verlauf bei allgemeinen Quellungsvorgängen.

Die soeben erörterte elastische Wirkung auf den Wasseraufnahmevorgang, die, wie gezeigt wurde, numerisch im Falle des Gummis innerhalb normaler Beobachtungsdauern vernachlässigbar klein ist, spielt dagegen im Falle allgemeiner Quellungserscheinungen, insbesondere bei solchen mit größeren Quellungsgraden, keine unwesentliche Rolle. Im übrigen unterscheiden sich die üblichen allgemeinen Quellungsvorgänge von dem Wasseraufnahmevorgang bei Gummi vor allem dadurch, daß Quellmittel und Quellkörper eine unmittelbare Bindung miteinander eingehen, während beim Gummi die eingeschlossenen wasserlöslichen Verunreinigungen die Aufnahme des Quellmittels bedingen. Grundsätzlich ändert sich dadurch an der am Beispiel des Gummis gegebenen Betrachtungsweise nicht viel. Bei der sinngemäßen Übertragung auf allgemeine Quellungsvorgänge bedeutet beispielsweise der oben definierte n_L-Wert die Molkonzentration des Quellkörpers selbst, also seine je Volumeinheit vorhandene Anzahl Mole. Es hängt im einzelnen Fall von der Größe der Quellfähigkeit der Substanz ab, ob eine Quadratwurzelbeziehung für den zeitlichen Verlauf der Quellung innerhalb normaler Beobachtungszeiten zu erwarten ist. Ist die Quellfähigkeit sehr groß, wie z. B. bei der wässerigen Quellung von Gelatine, so kann bereits nach kurzer Zeit der oben beschriebene elastische Effekt die Raoult'sche Dampfdruckbeziehung so stören, daß von der Quadratwurzelbeziehung nur der erste Anstieg der Kurve aus dem Nullpunkt, also der unendlich große Richtungsfaktor im zeitlichen Nullpunkt, bestehen bleibt. So beträgt bei Einbringung einer trockenen Gelatinefolie in eine Wasserdampfatmosphäre mit 100 Proz. relativem Dampfdruck bereits nach etwa 8 Stunden die Wasseraufnahme 30 Proz. Unter Zugrundelegung des unter [7] zitierten Elastizitätsmoduls für Gelatine in Abhängigkeit vom Quellungsgrad und der obigen Beziehung (15) ergibt sich bei 30 Proz. Wasseraufnahme eine relative Dampfdruckerhöhung von etwa 0,3 Proz. infolge

des elastischen Effektes. Die aufgenommene Quellungsisotherme zeigt bei 30 Proz. Wasseraufnahme eine relative Dampfdruckerniedrigung von etwa 3 Proz. Daraus ergibt sich, daß bei Gelatine bereits nach etwa 8 Stunden Beobachtungsdauer die Quadratwurzelbeziehung gestört ist. Tatsächlich ergab eine durchgeführte Beobachtungsreihe, daß die gemessenen Wasseraufnahmewerte während der weiteren Beobachtung in steigendem Maße unterhalb einer aus den anfänglichen Werten extrapolierten Parabel liegen.

2. Raoult'sches Gesetz bei allgemeinen Quellungsvorgängen. S-Form der Quellungsisotherme.

Wie im Falle des Gummis bei Lagerung in reinem Wasser, so ist im allgemeinen Fall der Quellung auch das Gleichgewicht durch die zusammenhaltenden Kräfte, d. h. also näherungsweise durch den Elastizitätsmodul der gequollenen Substanz, mitbestimmt. Außerdem ist wie oben für das Gleichgewicht das Raoult'sche Gesetz maßgebend, insofern die von Quellkörper und Quellungsmittel miteinander eingegangene Bindung eine ideale Lösung darstellt. Der Sättigungsdampfdruck von Lösungen kann bekanntlich sowohl positive als auch negative Abweichungen vom idealen Verhalten zeigen, die nach höheren Temperaturen hin kleiner werden. In der Regel werden naturgemäß bei Quellungserscheinungen, insbesondere bei stark quellenden Stoffen, Unterschreitungen des idealen Sättigungsdampfdruckes vorkommen. Dies bedeutet wiederum, daß der Quellungsgrad dann höher ist, als er dem Raoult'schen Gesetz entsprechen würde. Derartige Abweichungen vom idealen Verhalten dürften indessen nicht viel an dem Grundsätzlichen der Betrachtungsweise ändern, die auch formal durch Einführung von Aktivitäten an Stelle der molaren Konzentration dann erhalten bleiben kann. Dasselbe würde für etwaige Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz gelten auf Grund eines Einflusses des Unterschiedes der Molvolumina von Quellkörper und Quellmittel. Bei quellbaren Substanzen ist der Unterschied ja meist beträchtlich. Ein derartiger Einfluß wird z. B. von K. Fredenhagen [8] behauptet, von H. Frahm [9] aber bestritten. In Fig. 8 stellt die ausgezogene Kurve die nicht abgekürzte logarithmische, für den gesamten Konzentrationsbereich idealer Lösungen gültige Form des Raoult'schen Gesetzes dar:

$$\frac{n}{n_L} = -\frac{1}{\ln \frac{p}{p_0}} = -\frac{1}{\ln f}$$

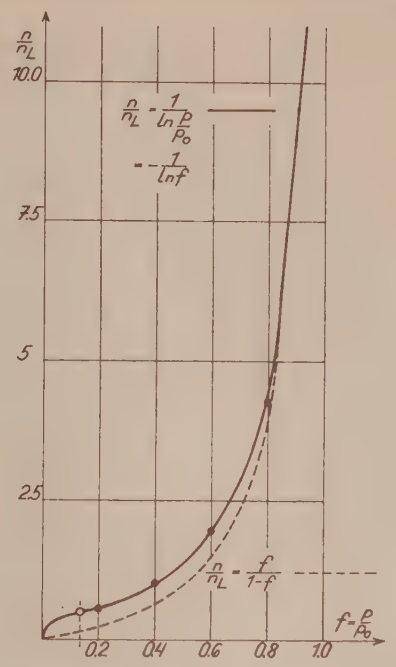


Fig. 8. Darstellung des Raoult'schen Gesetzes.

und die gestrichelte Kurve die bei höheren Werten des relativen Dampfdruckes f erlaubte Abkürzung dieses Gesetzes dar. Man ersieht, daß die den obigen Rechnungen zugrunde liegende abgekürzte Schreibweise:

$$\frac{n}{n_L} = -\frac{f}{1-f}$$

für f-Werte oberhalb 0,6 sich wenig von der logarithmischen Form unterscheidet, womit nachträglich die Berechtigung der Verwendung der abgekürzten Form in den obigen Rechnungen hervorgehoben sei. Bei kleinen relativen Dampfdrucken besitzt die eigentliche logarithmische Raoult'sche Beziehung jedoch einen charakteristischen Wendepunkt. Wie eine Differentiation der Funktion $1/\ln f$ ergibt, liegt dieser bei $\ln f = -2$ bzw. $f \cong 0{,}135$. Bereits das an und für sich nur für ideale Lösungen anwendbare Raoult'sche Gesetz stellt demnach den charakteristischen Verlauf einer Quellungsisotherme qualitativ gut dar. Durch die erwähnten Abweichungen vom idealen Verhalten wird die S-Form unter Umständen weiter ausgeprägt, da die negativen Abweichungen des Dampfdruckes gegenüber dem Raoult'schen Gesetz bei den niedrigen f-Werten (konzentriertere Lösung) größer sind als bei den hohen f-Werten (verdünnte Lösung). Mit wachsender Ver-

dünnung einer Lösung werden bekanntlich die Abweichungen vom idealen Verhalten geringer.

3. Erörterung des elastischen Effektes im Gleichgewichtsfall.

Wie bereits erwähnt, spielt bei allgemeinen Quellungsvorgängen der schon am Beispiel von Gummi behandelte Einfluß des elastischen Effektes eine weit ausschlaggebendere Rolle. Dabei ist zu beachten, daß, während beim Gummi wegen der an und für sich geringen Wasseraufnahme der El-Modul mit wachsender Wasseraufnahme als konstant betrachtet werden konnte, jetzt im allgemeinen Falle wegen der fortschreitenden Erweichung des Materials bei stärkerer Quellung die Abnahme des El-Moduls in Rechnung gesetzt werden muß. Dies ist vor allem deswegen notwendig, weil bei Gummi das aufgenommene Wasser überhaupt keine Bindung mit dem reinen Kautschuk, sondern vielmehr mit den Füllstoffen eingeht, während im allgemeinen die physikalischen Eigenschaften der sonstigen quellenden Substanzen infolge der direkten Bindung mit dem Quellmittel verändert werden. Im Fall des Gummis nahm der elastische Effekt, d. h. die innere Dampfdruckerhöhung, mit fortschreitender Wasseraufnahme (vgl. Fig. 7) linear zu. Wegen der Abnahme des El-Moduls mit fortschreitender Quellung bei allgemein quellenden Substanzen erfolgt, vor allem im Falle unbegrenzter Quellung, bei den höheren Quellungsgraden wieder eine Abnahme dieser inneren elastisch bedingten Dampfdruckerhöhung. Das auf Grund des elastischen Effektes vom idealen Raoult'schen Zustand abweichende Verhalten müßte demnach bei mittleren Quellungsgraden ein Maximum aufweisen. Dies bedeutet, daß für die bei idealen Lösungen in erster Näherung linear mit der Konzentration ansteigende Dampfdruckerniedrigung im Falle der Quellung folgender Konzentrationsverlauf verständlich erscheint: Die Dampfdruckerniedrigung wird infolge der elastischen Wirkung zunächst schwächer als die dem Idealfall entsprechende Gerade ansteigen, um schließlich nach Überwindung der bei mittleren Konzentrationen liegenden maximalen Abweichung bei den höchsten Konzentrationen die anfängliche Gerade wieder zu erreichen. Der Konzentrationsverlauf der Dampfdruckerniedrigung wäre dementsprechend eine nach der Konzentrationsachse konvexe Kurve.

Da der Quellungsdruck ebenso wie der Druck von Lösungen in erster Näherung in linearem Zusammenhang mit der Dampfdruckerniedrigung steht, so müßte für den Quellungsdruck das gleiche wie für die Dampfdruckerniedrigung gelten. In der Tat zeigten die experimentell beobachteten Werte des Quellungsdruckes keinen linearen Verlauf zur Konzentrationsachse; sie werden vielmehr durch eine nach unten konvexe Kurve dargestellt (vgl. Spalte 3 der Tabelle I). Dies sei noch an Hand des Beispiels der Gelatine quantitativ erläutert. Für den Quellungsdruck und den Elastizitätsmodul der Gelatine werden dabei die in Freundlich, Kapillarchemie [10] Tabelle 72 und 89 angeführten Daten zugrunde gelegt. Der zu einem bestimmten Quellungsgrad gehörige Quellungsdruck ist, wie auch der osmotische Druck bei Lösungen, definiert als derjenige hydrostatische Druck P_0, der an die in dem bestimmten Quellungsgrad gequollene von reinem Quellmittel oder dessen Sättigungsdampf umgebene Substanz anzulegen ist, damit diese das Quellmittel weder weiter aufnimmt noch abgibt. Hängt die gequollene Substanz noch elastisch zusammen, so wird ein Teil P_E des obigen hydrostatischen Druckes P bereits von der Substanz selbst auf Grund ihrer elastischen Eigenschaft geliefert, und nur der übrige Teil

$$P_M = P_0 - P_E \qquad (16)$$

tritt nach außen hin meßbar in Erscheinung. Dieser Teil P_M wäre also den obigen Ausführungen entsprechend den in früheren Arbeiten [10] mitgeteilten beobachteten Quellungsdruckwerten gleichzusetzen. Unter Verwendung des bereits oben eingeführten Ansatzes (13):

$$P_E = \frac{E}{3} \cdot \frac{\Delta v}{v}$$

läßt sich der Anteil P_E in Abhängigkeit von der Konzentration c wie folgt[4]) darstellen:

$$P_E = \frac{E}{3}\left(\frac{g_0}{v \cdot c} - 1\right). \qquad (17)$$

Dabei ist E, wie erwähnt, konzentrationsabhängig. Die von Freundlich, Kapillarchemie II, Tabelle 89 konzentrationsabhängig beobachteten Werte von E sind dort in der empirischen Formel

$$E = k_0 \cdot c^2 \qquad (18)$$

zusammengefaßt worden. Der Gesamtdruck $P_0 = P_E + P_M$ ist, ideale Lösungsverhältnisse vorausgesetzt, dem van't Hoff'schen Gesetz entsprechend der Konzentration proportional zu setzen:

$$P_0 = Ac. \qquad (19)$$

[4]) Die Quellungskonzentration c ist hier wie üblich nach der Gleichung $c = \frac{g_0}{v + \Delta v}$ definiert, worin g_0 das Trockengewicht des Gels, v sein Trockenvolumen und Δv die Volumenzunahme infolge Quellung bedeuten.

Die Gleichungen (16), (17) und (18) zusammengefaßt ergeben dann für den meßbaren Quellungsdruck P_M:

$$P_M = \left(A - \frac{g_0 \cdot k_0}{v \cdot 3}\right) c + \frac{k_0}{3} c^2. \qquad (20)$$

Die Tabelle I enthält in Spalte 1 die Konzentrationen c, in Spalte 2 die daraus sich ergebenden Wasseraufnahmewerte, in Spalte 3 die beobachteten Freundlich'schen Werte für den Quellungsdruck. In Spalte 4 sind die P_M-Werte nach Gleichung (20) berechnet worden unter Verwendung der folgenden Werte für die Konstanten:

$$k_0 = 65 \cdot 10^3 \text{ cm}^4/\text{g},$$
$$A = 167 \text{ cm}.$$

Aus den direkten konzentrationsabhängigen Messungen für E (Freundlich, Kapillarchemie II Tabelle 89) folgte für k_0 der in derselben Größenordnung liegende Werte:

$$k_0 = 23 \cdot 10^3 \text{ cm}^4/\text{g}.$$

Der numerische Unterschied der beiden Werte dürfte vermutlich einmal darauf zurückzuführen sein, daß die Quellungsdruckmessungen (Tabelle 72, Kapillarchemie) und Elastizitätsmodulmessungen (Tabelle 89, Kapillarchemie) nicht an derselben Probe gemacht wurden. Ferner ist wohl auch zu berücksichtigen, daß der Ansatz 13 nur eine erste Näherung darstellt. Berechnet man P_E unter Zugrundelegung von (17) und (18) und unter Verwendung von $k_0 = 65 \cdot 10^3$ cm^4/g, so erhält man die in der Tabelle I Spalte 5 angegebenen Werte. Wie man sieht, liegen diese ein Maximum aufweisenden P_E-Werte in der Größenordnung der gemessenen Quellungsdrucke. Mit Sicherheit ist hieraus auf eine Beeinflussung der experimentell feststellbaren Werte des Quellungsdruckes durch die Spannungsverhältnisse des Quellmaterials zu schließen.

Tabelle I. Quellungsdruck und Elastizitätsmodul von Gelatine.

$c \cdot 10^2$	$\frac{\Delta g}{g} \cdot 10^2$	P_M beob. kg/cm²	P_M ber. n. (20) kg/cm²	P_E kg/cm²
30,0	226	0,52	0,52	4,53
31,7	215	0,72	0,61	4,70
36,1	177	1,12	1,12	4,98
46,0	117	2,12	2,30	5,39
50,4	99	3,12	3,03	5,37
55,5	80	4,12	4,00	5,33
61,3	66	5,12	5,12	5,06

Für den Konzentrationsverlauf des Quellungsdruckes ist bekanntlich von Freundlich eine Potenzfunktion mit dem Exponenten 3 als rein empirische Formel ohne quantitative Deutung angegeben worden. Die obige Beziehung (20), d. h. die Darstellung des beobachtbaren Quellungsdruckes P_M als Summe aus einem linearen und einem quadratischen Glied im Falle der Gelatine gibt die beobachteten Werte ebenso befriedigend wieder; sie begründet darüber hinaus durch Berücksichtigung der elastischen Verhältnisse des Quellmaterials den Konzentrationsverlauf des Quellungsdruckes. Die Konzentrationsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls braucht im allgemeinen keineswegs immer, wie im Falle der Gelatine, durch eine quadratische Beziehung festgelegt zu sein. Der jeweilige Konzentrationsverlauf des Elastizitätsmoduls ist in entsprechender Weise in die Gleichungen (16) und (17) einzuführen. Die Art des Verlaufes des Elastizitätsmoduls ist demnach mit der Gestalt der Beziehung (20) im allgemeinen Fall verknüpft.

Die den Teil P_E des gesamten Quellungsdruckes ausmachenden Kräfte werden naturgemäß von den molekularen Attraktionskräften geliefert. Sind diese Kräfte bis zu einem relativen Dampfdruck von 100 Proz. der umgebenden Dampfatmosphäre des Quellmittels und bis zu dem zugehörigen gesättigten Quellungszustand noch groß genug, den Zusammenhalt des Quellmaterials zu gewährleisten, so liegt begrenzte Quellung vor. Werden die Moleküle andererseits schon vor dem Erreichen von 100 Proz. relativer Dampfspannung des Quellmittels so weit auseinandergedrängt, oder nehmen die Attraktionskräfte rasch genug mit der intermolekularen Entfernung ab, so erfolgt unbegrenzte Quellung, d. h. völlige Auflösung des Quellkörpers im Quellmittel. Die Tatsache, daß gerade oft hochmolekulare Stoffe die typischen Quellungserscheinungen zeigen, vor allem also Zusammenhalt des Quellmaterials bei höheren Werten des relativen Dampfdrucks des Quellmittels, dürfte topologisch bedingt sein: Entsprechend der schematischen Darstellung in Fig. 9 können gerade

Fig. 9. Schematische Darstellung verschiedener Quellungsstadien von Stoffen mit fadenförmigen Molekülen. /////// Bereiche molekularer Attraktion.

langkettige hochmolekulare Stoffe, wenn sie durch das sich einlagernde Quellmittel auseinandergedrängt werden, wesentlich länger im Bereich ihrer Attraktionskräfte bleiben als

einfach molekulare. Die Attraktionskräfte sinken bei hochmolekularen Substanzen infolge des hier möglichen Aneinandervorbeigleitens der langen Moleküle mit wachsendem Abstand ihrer Moleküle voneinander langsamer auf den Wert Null als einfach molekulare Stoffe, bei denen infolge der zusammengedrängten Bauform bei sonst gleicher Gesamtvolumzunahme keine restlichen Teilstücke des Moleküls miteinander in engerer Berührung bleiben können.

Zusammenfassung.

Die experimentellen Ergebnisse über den zeitlichen Verlauf der Wasseraufnahme von Gummi werden dargestellt. Die sich über Jahre erstreckende Wasseraufnahme von Gummi in reinem Wasser kann erfahrungsmäßig durch eine Quadratwurzelbeziehung wiedergegeben werden.

Auf Grund der Annahme, daß die Wasseraufnahmegeschwindigkeit dem Unterschied zwischen äußerem und „innerem Dampfdruck" proportional zu setzen ist, werden die Quadratwurzelbeziehung und andere wesentliche Versuchsergebnisse begründet. Für den inneren Dampfdruck wird dabei das Raoult'sche Gesetz zugrunde gelegt.

Der numerische Einfluß der infolge der Wasseraufnahme entstehenden elastischen Spannung der Gummiprobe auf die angestellten Rechnungen wird erörtert. Innerhalb normaler Beobachtungsdauern ist dieser Einfluß im Falle des Gummis zu vernachlässigen.

Dagegen wirkt sich der elastische Effekt auf den Quellungsvorgang im allgemeinen stärker aus, insbesondere bei Substanzen mit größerem Quellungsgrad (z. B. Gelatine). Durch die Annahme, daß der Quellungsdruck von Gelen zum Teil durch die infolge der Quellung auftretende Spannung kompensiert ist, wird der erfahrungsmäßig festgelegte nichtlineare Konzentrationsverlauf des Quellungsdruckes verständlich, selbst wenn man für die Bindung: Quellmittel — Quellkörper den Charakter einer idealen Lösung voraussetzt. Dies wird am Beispiel der Gelatine quantitativ erläutert.

Schrifttum.

1. H. H. Lowry und G. T. Kohmann, The Mechanism of the Sorption of Water by Rubber. J. physic. Chem. **31**, 23 (1927); R. L. Taylor und A. R. Kemp, Sorption of Water by Rubber. Industr. Engng. Chem. **30**, 409 (1938); H. Veith, WVSW. **1940**.
2. Vgl. z. B. R. R. Williams und A. R. Kemp, Submarine Isolation with Special Reference to the Use of Rubber. J. Franklin Inst. **203**, 35 (1927).
3. Pascheles, Pflügers Arch. **67**, 219 (1897).
4. P. Dekker, Die Bestimmung der wasserlöslichen Anteile in Kautschuk. Kautschuk **13**, 34 (1937).
5. Vgl. z. B. H. A. Daynes, The Absorption and Diffusion of Water in Rubber. Trans. Faraday Soc. **33**, 531 (1937), auch R. L. Taylor, D. B. Herrmann und A. R. Kemp, Diffusion of Water through insulating materials. Industr. Engng. Chem. **28**, 1255 (1936). P. S. H. Henry, Diffusion in Absorbing Media. Trans. Faraday Soc. **181**, 215 (1939).
6. Über eine Ableitung der Formel vgl. z. B. A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik (Leipzig 1932), 420.
7. Die Werte für den Elastizitätsmodul von Gelatine wurden Freundlich, Kapillarchemie II, Tabelle 89, entnommen.
8. K. Fredenhagen, Z. physik. Chem., Abt. B **48**, 219 (1941).
9. H. Frahm, Z. physik. Chem., Abt. A **184**, 399 (1939).
10. Freundlich, Kapillarchemie, Bd. II (Leipzig 1930), Tabellen 72 und 89.

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzijde Industrie Breda (Holland).

Die Doppelbrechung durch Dehnen orientierter isotroper Zellulosefäden.[1])

Von P. H. Hermans (Breda-Ginneken, Holland).

(Eingegangen am 18. September 1941)

1. Einleitung.

Der klassische Ausdruck für die Anisotropie und die orientierte Struktur der Zellulosefasern ist wohl ihre Doppelbrechung. Es liegt daher auf der Hand, diese auch für die quantitative Erforschung der bei den künstlichen Fasern so besonders interessierenden Orientierungszustände heranzuziehen. Doch sind bisher noch verhältnismäßig wenige Untersuchungen mit dieser Zielsetzung durchgeführt worden. Zu erwähnen ist hier ein Versuch von J. M. Preston[2]), der aber von viel zu einfachen Voraussetzungen ausgeht, und weiter einige gleich noch zu nennende Arbeiten von O. Kratky.

[1]) XXI. Mitteilung über Deformationsmechanismus und Feinbau der Hydratzellulose; XX. Mitteilung, Kolloid-Z. **97**, 329 (1941).

[2]) J. M. Preston, Trans. Faraday Soc. **23**, 65 (1933).

In der XVIII. Mitteilung[1a]) wurden die zur quantitativen Beurteilung des Orientierungsverlaufes zur Verfügung stehenden Methoden und ihre gegenseitigen theoretischen Beziehungen diskutiert. Es wurde darin betont, daß eine Erweiterung des experimentellen Materiales unter Anwendung möglichst vieler Methoden erwünscht ist.

Es liegt schon ein ziemlich umfangreiches Material über den Verlauf der Quellungsanisotropie und über die Änderung des Röntgenbildes beim Dehnen isotroper Zellulosefäden vor[3]), und es erhebt sich nun die Frage, inwiefern auch die bequem zu messende Doppelbrechung[4]) als Orientierungsmaß herangezogen werden kann. Einen ersten Ansatz in dieser Richtung haben außer Preston Kratky und Platzek[5]) gemacht, und weiter liegen zwei Arbeiten aus unserem Laboratorium vor[6]). Heute ist soviel klar, daß die Doppelbrechung in gequollenem Zustande, wegen der dann herrschenden ganz komplizierten Verhältnisse (selbst unter Heranziehen der Wienerschen Theorie der Mischkörper) für die quantitative Orientierungsbestimmung wenig geeignet ist[7]).

Es bleibt zu untersuchen übrig, ob die Doppelbrechung in trockenem Zustande bessere Aussichten bietet. Daß hier schon rein theoretisch gewisse Komplikationen vorauszusehen sind, wurde schon an anderer Stelle[1a]) betont. Man kann jedoch erwarten, daß die Doppelbrechung im allgemeinen der Orientierung symbat verlaufen wird. Diese Arbeit bringt eine Auswahl aus einem umfangreicheren Material, das sich inzwischen über diesen Gegenstand bei uns angesammelt hat. Es handelt sich dabei um Versuche mit isotropen Fäden, die bei verschiedenen Quellungsgraden gedehnt, darauf bei 65 Proz. relativer Luftfeuchtigkeit getrocknet und dann in diesem lufttrockenem Zustande gemessen wurden, also um Modellversuche ähnlicher Vorgänge, wie sie auch in der Praxis bei der Kunstfaserherstellung vorkommen. Den trockenen Zustand kann man als den „normalen", insbesondere interessierenden Zustand des Endproduktes betrachten.

Es hat sich gezeigt, daß bei der Doppelbrechung in trockenem Zustande insofern Abweichungen von den bisher mit anderen Methoden zur Orientierungsbestimmung gefundenen Verhältnissen bestehen, daß die Ergebnisse qualitativ bloß zum Teil mit diesen übereinstimmen. Wo Abweichungen vorliegen, sind sie aber besonders prägnant und daher bedeutungsvoll als Anreiz zu weiteren Arbeiten.

Die bisher vorliegenden quantitativen theoretischen Ansätze zu einer zahlenmäßigen Verknüpfung des Verlaufes der Doppelbrechung mit dem der Quellungsanisotropie und mit den Röntgenergebnissen[8]) haben sich dabei als nicht zutreffend erwiesen. Eine theoretische Deutung dieser Ergebnisse erscheint zur Zeit noch nicht mit genügender Sicherheit möglich. Es bleibt daher vorläufig keine andere Möglichkeit übrig, als eine beschreibende Darstellung der Beobachtungen. Ihre engere Verknüpfung mit der Theorie muß der Zukunft vorbehalten bleiben.

Für die Herstellung des Versuchsmateriales und die Ausführung der Dehnungs-, Quellungs- und Doppelbrechungsmessungen sei auf frühere Arbeiten verwiesen, ebenso für die Bedeutung der Begriffe experimenteller Dehnungsgrad (v) und chrakteristischer Dehnungsgrad (v_t)[9]).

2. Die Doppelbrechung im trockenen Zustande als Funktion des Dehnungsgrades beim Dehnen von Fäden mit verschiedenem Quellungsgrad (nach Versuchen von P. Platzek).

Zur Untersuchung kamen folgende isotrope Fäden mit abgestuften Quellungsgraden[10]). Sie wurden sämtlich aus dem gleichen Material isotroper Xanthogenatfäden, die aus einer Betriebsviskose mit 8 Proz. Zellulosegehalt gesponnen wurden, hergestellt.

Frische Xanthogenatfäden	$q = 13{,}3$
Frische Zellulosefäden	$q = 6{,}5$
Wiedergequollene Zellulosefäden .	$q = 2{,}4$[11])
Wiedergequollene Zellulosefäden .	$q = 1{,}6$[11])
Lufttrockene Zellulosefäden . . .	$q = 1{,}2$

[1a]) Kolloid-Z. **97**, 223 (1941).

[3]) P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. **87**, 296 (1929).

[4]) Doppelbrechung hier weiter abzukürzen als „*Do*". In dieser Arbeit ist damit immer die spezifische *Do* gemeint.

[5]) O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **84**, 268 (1938); **86**, 78 (1939).

[6]) P. H. Hermans und P. Platzek, Z. physik. Chem., Abt. A **185**, 260, 269 (1939).

[7]) Aus Untersuchungen von D. Vermaas (Diss. Utrecht 1941) ist inzwischen eindeutig hervorgegangen, daß die Wiener'schen Gesetze zur quantitativen Erfassung der *Do* gar nicht ausreichen und bisweilen sogar das qualitative optische Verhalten dieser Objekte nicht richtig wiedergeben können.

[8]) Hierzu P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. **88**, 68 (1939) und XIX. Mitteilung, ebenda **97**, 229 (1941).

[9]) Mehrere Arbeiten in dieser Zeitschrift; für die Messung der *Do*, siehe Z. physik. Chem., Abt. A **185**, 260 (1939).

[10]) Der Quellungsgrad q ist hier gleich dem Verhältnis des Volumens des gequollenen zu dem des absolut trockenen Fadens.

[11]) Wiedergequollene Fäden erhält man durch Trocknen frischer Zellulosefäden und Wiederaufquel-

Die Fäden wurden mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 10 Proz./Min., bezogen auf ihre Ausgangslänge, auf verschiedene Dehnungsgrade gedehnt, 3 Min. eingespannt gelassen und dann wieder entspannt. Die relative Verlängerung, die sie dann aufwiesen, galt als der experimentelle Dehnungsgrad v[12]). Die gedehnten Fäden wurden darauf an der Luft bei 65 Proz relativer Feuchtigkeit getrocknet; ihr Quellungsgrad betrug dann 1,2 (genau 1,19). Von den trockenen Fäden wurde die Doppelbrechung gemessen.

In der Fig. 1 A sind die so erhaltenen Doppelbrechungswerte gegen den Dehnungsgrad v aufgetragen. Es ergibt sich insofern qualitative Übereinstimmung mit den Messungen der Quellungsansisotropie[13]) und der Auswertung der Röntgendiagramme[13a]), daß die Doppelbrechung in Funktion von v um so rascher ansteigt, je nachdem der Quellungsgrad q beim Dehnen höher liegt. Nur die lufttrockenen Fäden ($q = 1{,}2$) weisen in dieser Beziehung ein etwas anomales Verhalten auf[14]).

Nehmen wir die Höhe der Doppelbrechung einmal als richtiges Orientierungsmaß an, dann ist das Ergebnis also mit den Quellungs- und Röntgenmessungen qualitativ in Übereinstimmung.

Nun kann man, wie ebenfalls früher mehrfach schon dargetan worden ist, die Dehnungsgrade v dieser in verschiedenem Maße gequollenen Objekte nicht ohne weiteres miteinander vergleichen[15]). Hier ist das schon besonders einleuchtend, weil die Fäden im trockenen Zustande gemessen werden: beim Entquellen haben sie ja ihre Länge verändert. Betrachtet man als Dehnungsmaß die Länge des gedehnten und nachher getrockneten Fadens im Verhältnis zur Länge des ebenfalls getrockneten isotropen Fadens, dann erhält man den „auf den trockenen Zustand bezogenen Dehnungsgrad" v_t. Bloß für einen im trockenen Zustande gedehnten Faden ist $v = v_t$, sonst immer $v < v_t$.

Bei den Quellungs- und Röntgenmessungen wurde gefunden, daß die Orientierung in Funktion von v_t für alle Quellungsgrade die gleiche Kurve ergibt. In der Fig. 1 B sind nun dieselben Doppelbrechungswerte der Fig. 1 A gegen v_t aufgetragen. Das Ergebnis ist bemerkenswert. Erstens sieht man, daß die Kurven für die Quellungsgrade 6,5, 2,4 und 1,6 tatsächlich wieder zusammenfallen; die Doppelbrechungswerte für den trocken gedehnten Faden liegen jedoch etwas höher, und die für den als Xanthogenat gedehnten Faden ($q = 13{,}3$) erheblich niedriger. Zweitens sehen wir, daß die Doppelbrechungs-v_t-Kurven nahezu gerade Linien darstellen; bloß bei den höchsten Dehnunggraden biegen sie um, und es tritt eine „Sättigung" auf.

Wäre die Doppelbrechung in trockenem Zustande tatsächlich ein geeignetes Maß für die Orientierung, so wäre, nach früheren Orientierungsbestimmungen (mit der Röntgen- und Quellungsmethode) zu erwarten, daß sämtliche Doppelbrechungs-v_t-Kurven zusammenfielen (sog. „v_t-Regel").

Was die Abweichung bei den trockenen Fäden mit $q = 1{,}2$ anbelangt, konnten wir bei einer sorgfältigeren Untersuchung mit Fäden, die auf mehreren Quellungsstufen zwischen $q = 1{,}2$ und $q = 1{,}6$ konditioniert wurden, feststellen, daß die Doppelbrechungs-v_t-Kurve zwischen diesen Quellungsgraden allmählich von der mittleren Kurve in Fig. 1 B zur linken übergeht[16]).

Wir glauben dies mit den in diesem Gebiet niedriger Quellung rapide ansteigenden Materialspannungen in Zusammenhang bringen zu dürfen, so daß sich hier wahrscheinlich über die Orientierungsdoppelbrechung eine zusätzliche Spannungs-Doppelbrechung überlagert[17]). Der Abweichung von der v_t-Regel dürfte hier also keine besondere Bedeutung beizumessen sein.

---

lenlassen. Die Fäden mit $q = 1{,}6$ wurden durch Konditionieren über einem Glyzerin-Wassergemisch mit einem relativen Dampfdruck von 97,7 Proz. erhalten; sie enthielten 40 Gew.-Proz. Wasser; die Fäden mit $q = 2{,}4$ waren in Wasser aufgequollen, vgl. Kolloid-Z. **97**, 326 (1941).

[12]) Wir haben uns davon überzeugt, daß Fäden, die an Monate auseinanderliegenden Zeitpunkten aus Viskose gleicher Zusammensetzung und Reife hergestellt waren, sehr gut reproduzierbare Ergebnisse liefern. Auch relativ große Variationen in der Dehnungsgeschwindigkeit hatten fast gar keinen Einfluß.

[13]) Siehe z. B. P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. **87**, 296 (1939).

[13a]) Kolloid-Z. **96**, 30 (1941).

[14]) Bei der Dehnung dieser nunmehr etwa 15 Proz. Wasser enthaltenden Objekte treten bekanntlich noch mehr anomale Erscheinungen auf, Dehnung und *Do* verlaufen nicht über die ganze Fadenlänge gleichmäßig [siehe Kolloid-Z. **97**, 329 (1941)], was bei den höher gequollenen nie beobachtet wird. (Die in Fig. 1 eingetragenen *Do*-Werte sind bei diesen Fäden Mittelwerte über mehrere Stellen des Fadens.) Außerdem werden diese lufttrockenen Fäden beim Dehnen allmählich trüb [Kolloid-Z. **82**, 58 (1938)], was die Messung ihrer *Do*, besonders bei höheren Dehnungsgraden, erschwert.

[15]) Hierzu z. B. Kolloid-Z. **96**, 38, 311 (1941).

[16]) P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. **97**, 329 (1941).

[17]) Bei den gequollenen Fäden glauben wir eine Spannungs-*Do* ausschließen zu dürfen [siehe hierzu unsere Arbeit in Z. physik. Chem., Abt. A **185**, 301 (1939)].

Ganz auffallend dagegen ist das Ergebnis, daß die Doppelbrechungswerte für den Xanthogenatfaden der v_t-Regel nicht genügen.

Obgleich es von vornherein an sich nicht erstaunlich wäre, daß ein Xanthogenatfaden sich in deformatorischer Hinsicht anders verhielte wie ein Hydratzellulosefaden, so ist es doch hier das erstemal, daß ein so erheblicher Unterschied mit Bezug auf die Orientierung in Erscheinung tritt. Bei den Orientierungsbestimmungen nach den anderen Methoden zeigt sich ja dieser Unterschied nicht.

Eine sichere Deutung für den abweichenden Verlauf der Doppelbrechungs-v_t-Kurve der Xanthogenatfäden ist zur Zeit noch nicht möglich. Doch möchten wir in diesem Zusammenhang auf folgendes hinweisen.

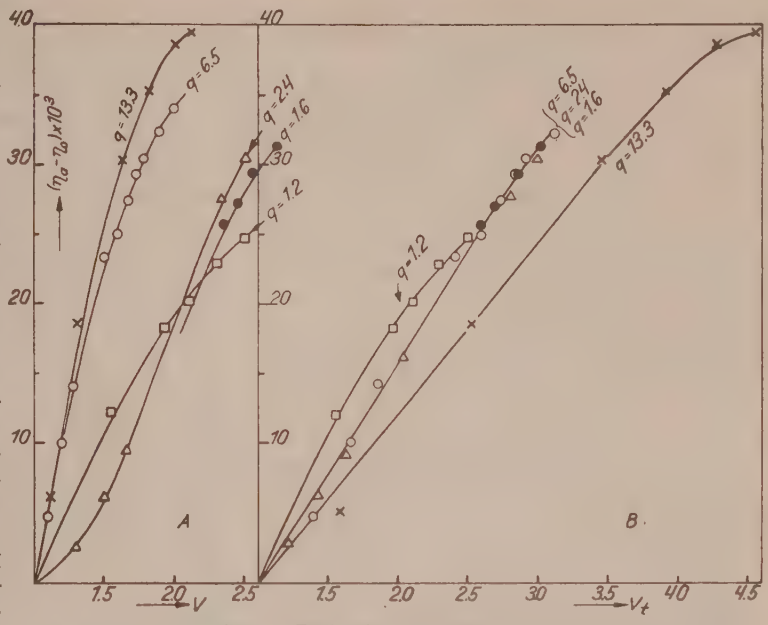


Fig. 1. Im lufttrockenem Zustande gemessene spezifische Doppelbrechung von bei unterschiedlichen Quellungsgraden q gedehnten isotropen Fäden; A in Funktion des experimentellen Dehnungsgrades v in gequollenem Zustand, B in Funktion des auf den trockenen Zustand bezogenen Dehnungsgrad v_t.

Die Zellulosefäden verhalten sich, wie aus Fig. 1 B hervorgeht, zwischen den Quellungsgraden 1,6 bis 5,5 ganz einheitlich. Von diesen Fäden wurde in einer vorangehenden Arbeit auch gezeigt, daß sie ebenfalls sämtlich die gleiche maximale Dehnbarkeit von v_t = ca. 3,0 aufweisen[18]). In dem Zustand maximaler Dehnung weisen die röntgenspektroskopisch und aus der Quellungsanisotropie bestimmte Orientierung sowie die Doppelbrechung in trockenem Zustande für alle diese Fäden den gleichen Wert auf (Fig. 1 B). Die spez. Doppelbrechung ist dann etwa 0,032; sie stellt offenbar den durch gewöhnliches Dehnen der in Wasser gequollenen Hydratzellulosefäden bei Zimmertemperatur erreichbaren Maximalwert dar.

Die Xanthogenatfäden verhalten sich nun auch darin andersartig, daß sie eine mit Bezug auf v_t erheblich höhere Dehnbarkeit aufweisen; der Maximalwert liegt hier etwas oberhalb von $v_t = 4{,}5$[19]). Wie aus Fig. 1 B hervorgeht, kommt man dann mit der Doppelbrechung bis in die Nähe von 0,040. Es kann hier außerdem vorläufig mitgeteilt werden, daß man durch rasches Dehnen von Xanthogenatfäden in heißer Salzlösung noch etwas weiter kommt, bis 0,043[20]).

Betrachtet man die beim Dehnen von Xanthogenat- und Zellulosefäden erreichten Maximalwerte, so fällt es auf, daß ihr Verhältnis 0,0324:0,043 = 0,75 auch ziemlich genau dem Verhältnis entlang des geraden Teiles ihrer Doppelbrechungs-v_t-Kurven gleich ist (dieses ist nämlich ebenfalls 0,75). Ob dies eine Zufallserscheinung ist oder einen tieferen Sinn hat, läßt sich zunächst nicht entscheiden.

Definiert man aber, so wie es früher geschehen ist[21]), den optischen Orientierungsfaktor f als das Verhältnis der beobachteten zu dem der maximalen Doppelbrechung, so würde auch der Unterschied zwischen Xanthogenat- und Zellulosefäden in Fig. 1 B verschwinden. Da aber in beiden Fällen die Doppelbrechung im regenerierten trocke-

[18]) Die Dehnungsgrade v müssen dann zwangsläufig mit q abnehmen; siehe die in Fußnote 16 zitierte Arbeit.

[19]) Der bisher gefundene Höchstwert liegt bei $v_t = 4{,}72$ (d. h. bei $v = 2{,}2$). Die spezifische Do war dann 0,0409.

[20]) Solche Fäden weisen auch eine besonders hohe Bruchfestigkeit auf. Später hoffen wir darüber weiteres berichten zu können.

[21]) O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. 84, 268 (1938); P. H. Hermans und P. Platzek, ebenda 88, 68 (1939).

nen Zustand (also als Zellulose) gemessen wird, wäre hiermit noch keineswegs eine völlige Klärung der Verhältnisse herbeigeführt.

Jedenfalls scheint man zu der Folgerung kommen zu müssen, daß der absolute Wert der Doppelbrechung in trockenem Zustande auch in qualitativer Hinsicht kein immer verläßliches Maß für die mittlere Orientierung darstellt. Allerdings gehen wir dann von der Voraussetzung aus, daß die Röntgen- und Quellungsmessungen in dieser Beziehung maßgebend sind.

Diese Tatsache könnte z. B. mit einem wechselnden Mengenverhältnis zwischen den gittermäßig geordneten und den amorphen Anteilen in Zusammenhang stehen.

3. Einige Betrachtungen über den Absolutwert der erzielten maximalen Doppelbrechung im Vergleich zu dem der nativen Fasern.

Es ist zunächst interessant, die bei den isotropen Fäden erzielten Maximalwerte der spez. Doppelbrechung mit den für Kunstseidefäden gemessenen zu vergleichen. Solche sind von Bredée[22]) veröffentlicht worden. Er findet für Fäden, die mit zunehmender „Verstreckung" aus Viskose gesponnen wurden, Werte, die von 0,015 auf 0,040 ansteigen und für sog. Lilienfeld-Seide 0,042.

Der durch einfaches Dehnen unserer isotropen Xanthogenatfäden erzielbare Höchstwert ist ebenfalls 0,040; durch besondere Maßnahmen (Heißverstreckung u. dgl.; siehe oben) konnten wir sie auf 0,043 heraufbringen. Bei der Dehnung von Zellulosefäden kommt man nicht weiter als 0,033[23]).

Es liegt also eine Parallelität mit den praktischen Erfahrungen aus der Industrie vor, nach denen bekanntlich zur Erzielung hochorientierter Fasern (mit erhöhter Festigkeit) vorzugsweise im Xanthogenatzustand gestreckt wird.

Viel zu denken gibt die auffallende und vielleicht noch zu wenig beachtete Tatsache, daß es von diesen, bei regenerierten Fäden erreichten maximalen Doppelbrechungswerten zu der Doppelbrechung der merzerisierten nativen Fasern noch ein weiter Sprung ist. Der zuverlässigste Wert der für merzerisierte Ramiefasern angegeben wurde, ist wohl der von Atsuki und Okajima[24]) zu 0,062 ermittelte. Preston gab immerhin noch 0,054 als Doppelbrechung für Flachs und Ramie nach der Merzerisierung an.

Worauf der ungeheure, noch verbleibende Unterschied mit den bestorientierten Kunstfasern zurückzuführen ist, bleibt noch verborgen, doch sollte diese Frage eine Anregung für weitere Arbeiten sein!

Das Abbiegen gegen Ende der anfangs geraden Doppelbrechungs-v_t-Kurven in der Fig. 1 B nach einem Sättigungswert scheint auf eine Art Blockierung der Deformation hinzuweisen. Wir wissen auch aus der V. Mitteilung[26]), daß, wenn man die Vordehnung im Xanthogenatzustand über diese Grenze ($v = 2{,}0$ bzw. $v_t = 4{,}2$) hinweg vornimmt, die Festigkeit des nachher erhaltenen Zellulosefadens wieder absinkt. Es beruht dies wohl auf einer Zerstörung der inneren Zusammenhänge im Molekulargerüst. Zunehmende Verfestigung tritt offenbar nur entlang des geradlinigen Teiles der Doppelbrechungs-v_t-Kurve auf; bei weiterer Dehnung laufen die Orientierungsvorgänge anscheinend nicht mehr in der gleichen Weise weiter; es tritt eine Hemmung auf, die bei Zellulosefäden eher eintritt als bei den Xanthogenatfäden. Es wäre denkbar, daß man hier mit „verschlauften Ketten" (rückläufige Schlingen im Molekulargerüst) im Sinne Horst Müllers[27]) zu tun hat.

Wenn eine molekulare Filz- oder Netzstruktur[27]) vorliegt, deren „Maschen" gegen Ende der Dehnbarkeit „zugezogen" sind, während dann unter den gegebenen Verhältnissen maximale Orientierung erreicht ist, so dürfte man noch weit entfernt sein von einem Zustand, worin sämtliche Ketten parallel liegen und auch transversal eine maximale Ordnung aufweisen. Das würde auch den großen noch verbleibenden Unterschied in der Doppelbrechung mit Bezug auf native Fasern verständlich machen. Dabei könnte nach dem Röntgendiagramm beurteilt dennoch schon eine sehr gute Orientierung vorliegen, falls die gittermäßig geordneten Bereiche (die ja damit bloß erfaßt werden) bereits weitgehend orientiert sind.

Eine bessere Orientierung bzw. ein besserer Ordnungszustand[28]) ließe sich dann eventuell nur noch erreichen, wenn Dehnungsbedingungen

---

[22]) H. L. Bredée, Chem. Weekblad **30**, 54 (1933).

[23]) Bei Ersetzen des Wassers durch andere ausgewählte Quellungsmittel kann man auch hier weiter kommen und 0,041 erreichen. Hierauf kommen wir später zurück.

[24]) K. Atsuki und S. Okajima, J. Soc. chem. Ind. Japan **40**, B 360 (1937).

[25]) J. M. Preston, Trans. Faraday Soc. **29**, 65 (1933).

[26]) Kolloid-Z. **86**, 107 (1939).

[27]) F. Horst Müller, Kolloid-Z. **95**, 150 (1941).

[28]) Über den hier gemeinten Unterschied, siehe P. H. Hermans, Kolloid-Z. **97**, 223 (1941).

herausgefunden würden, wobei ein „wahres Fließen" [Makrofließen[29])] erzielt werden kann.

(Vgl. hierzu auch Fußnote 23. Diese Erscheinungen müssen aber zuerst noch genauer quantitativ studiert werden, bevor man zu weitergehenden Schlußfolgerungen berechtigt ist.) Hier liegt ein interessantes Feld für weitere Forschungen offen.

4. Vergleich des Verlaufes der Doppelbrechung mit den bisher vorliegenden theoretischen Ansätzen.

In der IX. Mitteilung[30]) haben wir theoretische Beziehungen zwischen Doppelbrechungs - Quellungsanisotropie und einem mittleren Orientierungswinkel α_m abgeleitet. Diese Theorie war gegründet auf der Voraussetzung, daß die Doppelbrechung zustande kommt durch die Superposition der Doppelbrechung von vielen kleinen Teilchen, die sich jedes für sich optisch als positiv einachsige Kriställchen verhalten.

Nachdem die nach der Theorie aus der Quellungsanisotropie berechneten α_m-Werte sich in guter Näherung mit den Röntgendaten in Übereinstimmung bringen ließen[31]), ist es interessant, einmal nachzuprüfen, ob auch der Verlauf der Doppelbrechung durch diese Theorie wiedergegeben werden kann.

Der optische Orientierungsfaktor $f = \frac{\Gamma}{\Gamma_0}$ steht nach ihr mit der Anisotropie der Quellung Q wie folgt in Beziehung:

$$f = \frac{2Q-2}{2Q+1},$$

(Γ ist der beobachtete Doppelbrechungswert, Γ_0 die Doppelbrechung im völlig orientierten Zustande). Die in dieser Arbeit gemessenen Doppelbrechungswerte entsprechen Γ. Zum Vergleich der Theorie mit dem Experiment müssen wir also zunächst noch den Wert von Γ_0 kennen. Das ist gleich eine Schwierigkeit, da man keine Sicherheit darüber hat, welcher Wert hier einzusetzen ist (vgl. die Betrachtungen am Schluß des 3. Abschnittes). Doch kann man nachprüfen, welche Gestalt die Kurve annimmt, die entsteht, wenn man einmal die nach obiger Formel aus Q berechneten f-Werte gegen v_t aufträgt [mit Hilfe des von früher her bekannten Verlaufes von Q in Funktion von v_t[32])]. Das Ergebnis ist in Fig. 2 dargestellt worden. Statt einer geraden f—v_t-Kurve, wie die in Fig. 1 B, erhält man also eine stark davon abweichende, gegen die v_t-Achse konkave Kurve[33]). Unsere Theorie ist daher nicht imstande, den Doppelbrechungsverlauf zu beschreiben[34]), und ihre Voraussetzungen können daher nicht zutreffen. Hier sind also ebenfalls noch weitere Arbeiten notwendig. Daß ein regenerierter Zellulosefaden nicht lediglich als ein Agglomerat kleiner Kriställchen aufgefaßt werden kann, ist übrigens seitdem schon längst klar geworden.

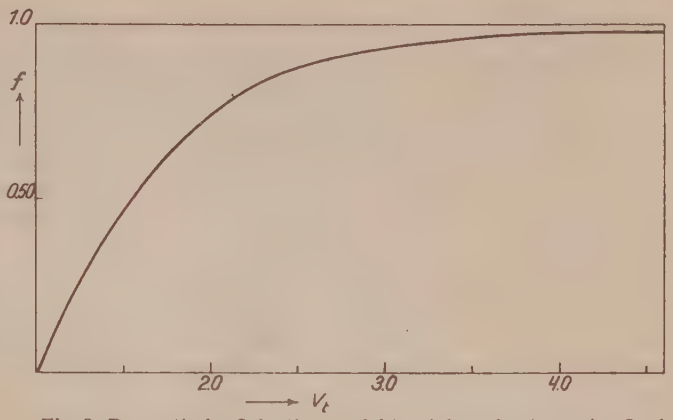


Fig. 2. Der optische Orientierungsfaktor f, berechnet aus der Quellungsanisotropie, in Funktion des Dehnungsgrades v_t.

Es sei darauf hingewiesen, daß F. Horst Müller[27]) für die Orientierung molekularer Filz- und Netzstrukturen theoretisch auf einen linearen Verlauf der Do mit der Dehnung schließt und bei einigen thermoplastischen Linearpolymeren auch experimentell bestätigt findet. Der lineare Verlauf der Do unserer Objekte mit v_t weist wahrscheinlich darauf hin, daß wir es hier mit ähnlichen Strukturen und Verhältnissen zu tun haben, wie die von Horst Müller betrachteten. Es würde dies auch das Fehlschlagen der früheren Theorie des optischen Verhaltens verständlich machen.

Die Horst Müller'schen Arbeiten enthalten nach unserem Empfinden überhaupt manche

[29]) Siehe Diskussionsbemerkungen zur Dresdner Tagung, Kolloid-Z. **96**, 325 (1941).

[30]) Kolloid-Z. **88**, 68 (1939); siehe auch XIX. Mitteilung, ebenda **97**, 229 (1941).

[31]) P. H. Hermans, O. Kratky und R. Treer, Kolloid-Z. **96**, 30 (1941); P. H. Hermans, ebenda S. 38.

[32]) Kolloid-Z. **87**, 296; **89**, 344 (1939).

[33]) Vgl. auch XIX. Mitteilung, Kolloid-Z. **97**, 229 (1941).

[34]) Gründe dafür sind schon in der XIX. Mitteilung (Fußnote 33) angedeutet worden.

Gesichtspunkte, die auf viele, sich mit Bezug auf unsere Objekte ergebende deformatorische Fragen erfolgreich übertragbar scheinen. Hinsichtlich der uns hier insbesondere interessierenden Einflüsse des Quellungsgrades bedürfen sie dazu jedoch noch wesentlicher Ergänzungen. Hinweise darüber, welche bildmäßigen Vorstellungen dieser Ergänzung wahrscheinlich zugrunde zu legen sind, bringen, wie wir glauben, einige unserer vor kurzem erschienenen Arbeiten[35]).

Allenfalls scheinen die optischen Befunde wieder eine Stütze beizubringen für die neuerdings von uns hervorgehobene Ansicht, daß man zur Deutung der Deformationsvorgänge bei Zellulosegelen mit dem Bilde der molekularen Netzstruktur in mancher Beziehung weiterkommt als mit den früheren Vorstellungen, wobei das Schwergewicht auf die Gegenwart gittermäßig geordneter Teilchen gelegt wurde.

5. Zusammenfassung.

1. Der Verlauf der spez. Doppelbrechung trockener Zellulosefäden, die durch Dehnen isotroper Fäden im gequollenen Xanthogenatzustand bzw. als Hydratzellulose bei verschiedenen Quellungsgraden und nachheriges Trocknen erhalten wurden, wird untersucht.

2. In qualitativer Übereinstimmung mit Untersuchungen über andere mit der Orientierung zusammenhängende physikalische Größen (Quellungsanisotropie, Halbwertsbreite der Röntgeninterferenzen) steigt die Doppelbrechung in Funktion des Dehnungsgrades v um so rascher an, je nachdem der Quellungsgrad beim Dehnen höher liegt.

3. Bezieht man die Doppelbrechung statt auf den Dehnungsgrad v in gequollenem Zustand auf den Dehnungsgrad v_t mit Bezug auf den trockenen Zustand, dann erhält man für sämtliche Quellungsgrade q zwischen 1,6 und 6,5, ebenfalls in Übereinstimmung mit anderen Orientierungsmessungen, den gleichen Orientierungsverlauf. Die Doppelbrechung wird innerhalb dieser Grenzen und für alle Quellungsgrade von v_t eindeutig bestimmt und verläuft damit größtenteils linear.

4. Die Doppelbrechung der im Xanthogenatzustand beim Quellungsgrad 13,3 vorgedehnten Fäden verläuft in Funktion von v_t zunächst ebenfalls linear und strebt dann oberhalb von etw $v_t = 4$ einem Sättigungswert zu. Sie liegt jedoch überall um etwa 0,75 niedriger als bei den als Hydratzellulose gedehnten Fäden, erreicht aber dafür einen viel höheren Endwert. Dieses besondere Verhalten der Xanthogenatfäden wird diskutiert.

5. Es wird auf Basis von Vergleichen mit Quellungs- und Röntgenmessungen geschlossen, daß die Doppelbrechung im trockenen Zustande nicht immer ein eindeutiges Maß für die Orientierung darstellt.

6. Der maximal erreichbare Doppelbrechungswert beträgt bei den als Hydratzellulose gedehnten Fäden 0,032 bis 0,033, bei den als Xanthogenat gedehnten 0,040 (bei unter speziellen Bedingungen gedehnten 0,043). Der Höchstwert stimmt mit den für hochorientierte Kunstseiden gemessenen überein. Auch nach den Erfahrungen der Praxis erhält man die besten Orientierungen, wenn im Xanthogenatzustande verstreckt wird.

Es wird hingewiesen auf den großen noch verbleibenden Unterschied mit der spez. Doppelbrechung merzerisierter Ramie zu 0,062.

7. Die in der IX. Mitteilung abgeleitete theoretische Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und spez. Doppelbrechung steht mit den Beobachtungen in Widerspruch. Die Voraussetzungen dieser Theorie (die Doppelbrechung einzig als Superposition der Einzelanisotropie vieler sich wie Kriställchen verhaltender Teilchen) treffen daher nicht zu. Es wird darauf hingewiesen, daß die neuerdings erschienenen Arbeiten von F. Horst Müller über die Orientierung molekularer Filz- und Netzstrukturen wahrscheinlich wichtige Hinweise enthalten für eine auch für die Zellulose besser zutreffende Theorie des Deformationsmechanismus und des optischen Verhaltens.

* * *

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch ein Stipendium aus dem Hoogewerff-Fonds ermöglicht.

[35]) Kolloid-Z. **96**, 311; **97**, 231; Chem. Weekblad **38**, 566 (1941).

Aus der Chemischen Abteilung der N.V. Hollandsche Kunstzijde Industrie, Breda, Holland.

Änderung der Doppelbrechungs-Dehnungsfunktion isotroper Zellulosefäden durch Variation ihrer Herstellungsbedingungen.[1])

Von P. H. Hermans (Breda-Ginneken, Holland).

(Eingegangen am 18. September 1941)

1. Einleitung.

Vor einigen Jahren haben wir gezeigt, daß die sog. „v_t-Regel" bei verschieden gequollenem Fadenmaterial nur dann zutrifft, wenn dieses aus einer gegebenen Viskose unter gegebenen Bedingungen gesponnen wird[2]).

Es ist nicht verwunderlich, daß die Herstellungsbedingungen von Einfluß sind auf das deformatorische Verhalten der Fäden, aber es wäre interessant und zweifelsohne lohnend, die diesbezüglichen Zusammenhänge quantitativ zu erforschen mit Hilfe der Methoden und Erfahrungen, die nunmehr an einem bestimmten Material ausgearbeitet bzw. gewonnen wurden.

Eine einigermaßen systematische Inangriffnahme dieser Aufgabe bedarf jedoch einer recht umfangreichen Arbeit. Sie steht zwar auf unserem Programm, konnte jedoch erst noch zum Teil begonnen werden.

Anläßlich erster Vorstöße in dieser Richtung haben wir früher[2]) einige Ergebnisse veröffentlicht, die mit Fäden erhalten wurden, die aus Viskosen mit niedrigerem Zellulosegehalt und höherem Durchschnittspolymerisationsgrad hergestellt wurden. Die Orientierung nahm hier in Funktion des Dehnungsgrades v_t sehr deutlich langsamer zu als bei dem üblichen, aus 8proz. Viskose gesponnenen Material. Auch die Spannungs-Dehnungskurven dieser Fäden zeigten dementsprechende Veränderungen.

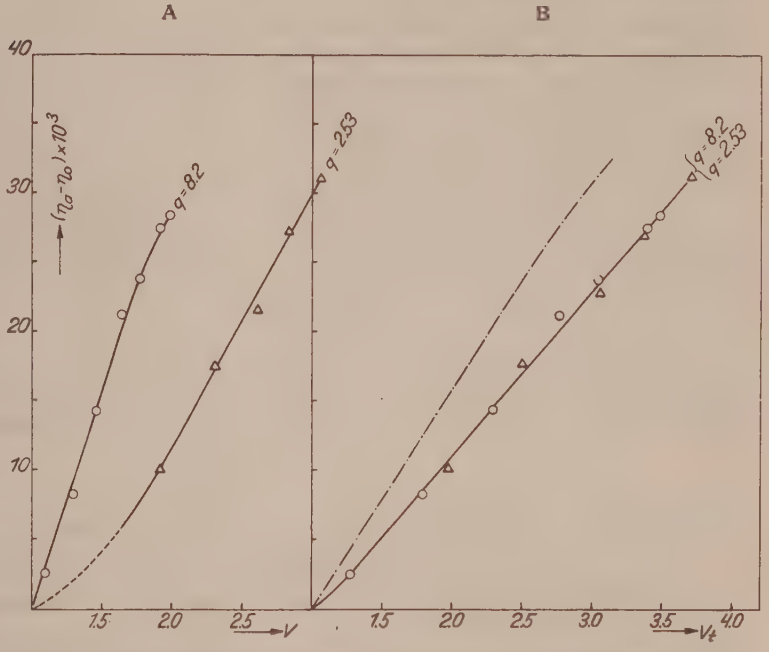


Fig. 1. In lufttrockenem Zustande gemessene Doppelbrechung von bei $q = 8{,}2$ und $q = 2{,}53$ gedehnten isotropen Fäden aus 4proz. Viskose; A in Funktion des experimentellen Dehnungsgrades v in gequollenem Zustande; B in Funktion des Dehnungsgrades v_t mit Bezug auf den trockenen Zustand. Strichpunktierte Kurve in Fig. 1B: Die Do-v_t-Kurve der Zellulosefäden aus 8proz. Viskose, entsprechend Fig. 1 B der voranstehenden Arbeit.

Im Anschluß an die vorangehende Arbeit wird jetzt an einem Beispiel gezeigt werden, daß auch das optische Verhalten damit in Übereinstimmung steht. Auf die theoretische Seite dieser Erscheinungen hoffen wir später zurückkommen zu können. Wir möchten darauf zunächst verzichten, bis die experimentellen Arbeiten weiter gediehen sind.

2. Die Doppelbrechung bei verschiedenen Quellungsgraden gedehnter isotroper Fäden aus 4proz. Viskose. (nach Versuchen von P. Platzek).

Untersucht wurden frisch gequollene Zellulosefäden aus 4proz. Viskose mit dem Quellungsgrad $q = 8{,}2$ und wieder gequollene Fäden mit

[1]) XXII. Mitteilung über Deformationsmechanismus und Feinbau der Hydratzellulose (XXI. Mitteilung voranstehend).

[2]) Proc. Akad. Sci. Amsterdam **42**, 798 (1939); Kolloid-Z. **89**, 344, 349 (1939).

$q = 2{,}53$[3]). In Fig. 1A und B sind die *Do* in trockenem Zustande entsprechend Fig. 1 der voranstehenden Arbeit gegen v und gegen v_t aufgetragen. In Übereinstimmung mit dort fallen die *Do*-v_t-Kurven zusammen. Diese gemeinsame Kurve ist auch wieder nahezu eine Gerade. Sie liegt jedoch niedriger als die entsprechende *Do*-v_t-Kurve der aus 8proz. Viskose gesponnenen Fäden aus der voranstehenden Arbeit. Letztere ist zum Vergleich als strichpunktierte Kurve in Fig. 1B ebenfalls eingetragen worden. Doch fällt es auf, daß in beiden Fällen dennoch ungefähr der gleiche Maximalwert der *Do* erreicht wird.

Der langsamere Anstieg der *Do* der Fäden aus 4proz. Viskose steht in Übereinstimmung mit der gleichen Beobachtung bezüglich des Verlaufes der Quellungsanisotropie dieser Objekte[2]).

Das Molekulargerüst in diesen Fäden scheint eine höhere Dehnbarkeit und langsamere Orientierung aufzuweisen als das des Materials aus 8proz. Viskose. Die „Blockierung" setzt jedoch bei demselben Orientierungszustand ein.

[3]) In lufttrockenem Zustande bei 65 Proz. relat. Feuchtigkeit sind diese Fäden merkwürdigerweise fast überhaupt nicht mehr dehnbar; vgl. die in Fußnote 2 zitierte Arbeit.

3. Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß isotrope Fäden, die aus einer Viskose abweichender Zusammensetzung (4 Proz. statt 8 Proz. Zellulosegehalt) hergestellt wurden, in ihrem optischen Verhalten nach einer Vordehnung in gequollenem Zustande qualitativ dieselben Unterschiede mit Bezug auf die Fäden der voranstehenden Arbeit aufweisen, wie sie auch nach der Methode der Quellungsanisotropie früher nachgewiesen werden.

Eine systematischere Untersuchung des Einflusses der Herstellungsbedingungen auf das deformatorische Verhalten isotroper Fäden und ihre Eigenschaften ist geplant.

* * *

Diese Untersuchung wurde von dem Hoogewerff-Fonds begünstigt.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Riga. Analytisches Laboratorium.

Die Untersuchung von Ovalbumin und dessen Abbauprodukten durch Fällungstitration.

Von Br. Jirgensons (Riga). (Eingegangen am 4. November 1941)

Es ist schon lange bekannt, daß innerhalb der polymerhomologen Reihen, z. B. von Polysacchariden, Polypeptiden und Polystyrolen, die Löslichkeit in einem bestimmten Lösungsmittel mit dem Polymerisationsgrad oder dem Molekulargewicht regelmäßig fällt. Stellt man gleichkonzentrierte Lösungen, z. B. von Abbauprodukten des Glykogens verschiedener Molekülgröße, in Wasser her, so sind die höchstmolekularen Abbauprodukte durch Methylalkohol leichter fällbar als die Fraktionen von kleinerem Molekulargewicht. Es werden zur Ausfällung der Substanz um so kleinere Fällungsmittelmengen benötigt, je höher das Molekulargewicht ist. Diese Gesetzmäßigkeiten wurden in neuerer Zeit von H. Staudinger und Heuer an einer Reihe hochmolekularer Polystyrole[1]), später von G. V. Schulz und B. Jirgensons an Nitrozellulosen, Stärketriazetaten und Polymethakrylestern[2]) und schließlich von E. Husemann an Abbauprodukten des Glykogens[3]) eingehend untersucht und bestätigt. Bezeichnet man mit γ^* die Konzentration des Fällungsmittels am Fällungspunkt und mit P den Polymerisationsgrad, so besteht zwischen den beiden Größen in erster Annäherung der Zusammenhang:

$$\gamma^* = \alpha + \beta \frac{1}{P^m}. \qquad (1)$$

Bei graphischer Darstellung erhält man Gerade mit der Neigung β. Der Wert von m hängt von der Molekülgestalt ab: bei langgestreckten Molekülen ist $m \cong 1$, bei kugelförmigen dagegen $m \cong {}^2/_3$.

Es ist also ersichtlich, daß die Fällungstitration nicht nur die Möglichkeit bietet, inner-

[1]) H. Staudinger und W. Heuer, Z. physik. Chem. Abt. A **171**, 129 (1934).

[2]) G. V. Schulz und Br. Jirgensons, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 105 (1940); frühere Arbeiten über fraktionierte Fällung von Zellulosederivaten vgl. die Arbeiten von W. Kumichel, Kolloid-Beih. **26**, 161 (1928) und H. J. Rocha, ibid. **30**, 230 (1930), sowie J. Duclaux und E. Wollman, Bl. (4) **27**, 414 (1920). Von der neuesten Literatur vgl. noch G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. B **47**, 155 (1940).

[3]) E. Husemann, J. prakt. Chem. N. F. **158**, 163 (1941).

halb einer polymerhomologen Reihe das Molekulargewicht zu bestimmen, sondern auch Schlußfolgerungen über die Teilchenform zu machen. Es wurde außerdem gezeigt[4]), daß zwischen Fällbarkeit (γ^*) und der Konzentration (c) eines hochmolekularen Stoffes folgende Beziehung besteht:

$$\gamma^* = \frac{a - \ln c}{b}, \qquad (2)$$

wo a und b Konstanten sind. Die Neigungen dieser Geraden, wie es in den oben genannten Arbeiten gezeigt wurde, sind von der Teilchenform abhängig. Im Falle kugelförmiger Teilchen sind die Geraden parallel, im Falle langgestreckter dagegen sind die Neigungen verschieden.

In zwei zur Zeit im Druck befindlichen Arbeiten[5]) hat nun Verfasser die Fällungstitration auch an verschiedenen Proteinen und deren Abbauprodukten anzuwenden versucht. In der ersten Arbeit wurden verschiedene Abbauprodukte und Umwandlungsprodukte des Kaseins untersucht und festgestellt, daß auch bei diesen Stoffen die Fällungstitration anwendbar ist. Dabei wurde versucht, die Methode auch auf niedermolekulare Polypeptide und ähnliche Glieder in der Reihe Aminosäuren-Polypeptide-Proteine anzuwenden. Einen Anlaß dazu gaben auch die schon älteren Befunde von Abderhalden und Heumann[6]), daß in einer Reihe von Polypeptiden, die eine verschiedene Anzahl derselben Aminosäureradikale im Molekül haben, die Löslichkeit mit dem Molekulargewicht fällt. Es wurde vom Verfasser eine Näherungsgleichung aufgestellt, die den Zusammenhang zwischen Fällbarkeit und Molekulargewicht (M) in der ganzen Reihe Aminosäuren-Polypeptide-Proteine zwischen den niedrigsten und höchsten Gliedern wiedergibt:

$$\gamma^* = \alpha_1 - \beta_1 \log M, \qquad (3)$$

wo α_1 und β_1 Konstanten sind. Als bekannte, verhältnismäßig gut erforschte Beispiele in dieser Reihe wurden die durch Abbau mit Glyzerin gewonnenen Abbauprodukte des Kaseins benutzt, deren Molekulargewichte durch andere Methoden schon früher bestimmt waren. Die durch Fällungstitration bestimmten Zahlen, wie es in der Arbeit gezeigt wurde, stehen mit diesen Molekulargewichten in guter Übereinstimmung.

In der zweiten Arbeit, in der Gelatine durch Fällungstitration untersucht wurde, wurde besonders die Abhängigkeit $\gamma^* = f(c)$ näher studiert. Es wurde geschlossen, daß die Gelatineteilchen langgestreckt sind und keine echten Moleküle, sondern Mizellen sind.

In der vorliegenden Arbeit wurden nun die Sole des Ovalbumins durch die Fällungstitration untersucht. Einige Abbauprodukte des Albumins wurden hergestellt und die Molekulargewichte durch Fällungstitration ermittelt. Die Abhängigkeit $\gamma^* = f(c)$ wurde untersucht und gefunden, daß bei der Denaturierung eine Änderung der Teilchenform stattfindet. Im Falle denaturierten Albumins ist die Gleichung (2) nicht mehr anwendbar. Es ist auch merkwürdig, daß bei erhöhter Temperatur (40—45°) die γ^*-Werte kleiner sind als bei Zimmertemperatur, was bei den anderen Beispielen gerade umgekehrt war. Diese Tatsachen zeigen, daß die Vorgänge im Falle von Albuminsolen verwickelter sind als z. B. bei Polystyrolen. Während im letzten Falle die Lösungen verhältnismäßig stabile Moleküle enthalten, sind die Albuminteilchen leicht denaturierbar, wobei unter anderem die Teilchenform sich ändert[7]).

Experimentelles.

Zu den Versuchen wurde Ovalbumin von der Firma E. Merck verwendet. Feinverriebenes Material wurde in Wasser gelöst, filtriert und durch Dialyse gereinigt. Nach der Dialyse wurden noch die ausgefallenen Globuline abfiltriert. In der Regel wurden 1- bis 2proz. Albuminsole verwendet.

Von den Abbauprodukten des Albumins wurden hauptsächlich zwei sogenannte Lysalbinsäuren[8]) verwendet. Diese wurden in der folgenden Weise hergestellt: Zu 50 ccm 10proz. Albuminlösung wurde 100 ccm 0,3 n NaOH zugegossen und das Gemisch $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade bei 70—85° erwärmt. Dabei erfolgt ein teilweiser hydrolytischer Abbau des Albumins, wobei das Gemisch eine schwach gelbliche Farbe annimmt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit 2 n HCl bis zu schwach saurer Reaktion versetzt, wobei ein weißer Niederschlag, die sogenannte Protalbinsäure, ausfällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat gegen warmes Wasser bis zum Verschwinden der Cl'-Reaktion dialysiert. Das Dialysat wurde dann auf dem Wasserbade zu einem kleinen Volumen eingeengt, das Abbauprodukt durch Alkohol ausgefällt, mit Alkohol gewaschen und vorsichtig getrocknet. Das Abbauprodukt, das mit „Lysalbinsäure I" bezeichnet wurde, ist ein weißes Pulver, das sich im Wasser leicht löst und durch Alkohol oder Azeton ausgefällt wird.

[4]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. A **179**, 321 (1937); G. V. Schulz, Br. Jirgensons, Z. physik. Chem. Abt. B **46**, 105 (1940); E. Husemann, J. prakt. Chem. **158**, 163 (1941).

[5]) J. prakt. Chem. **159** (1941) und in Biochem. Z.

[6]) E. Abderhalden, J. Heumann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1945 (1930); E. Abderhalden, W. Gohdes, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2070 (1931).

[7]) Vgl. den schönen zusammenfassenden Bericht über den Aufbau der Eiweißmoleküle von F. Halle, Kolloid-Z. **81**, 334 (1937).

[8]) C. Paal, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2195 (1902).

Es wurde noch eine „Lysalbinsäure II" durch weitgehenderen Abbau des Albumins in der folgenden Weise hergestellt: Zn 50 ccm 10proz. Albuminlösung wurde 50 ccm 1 n NaOH zugesetzt und auf dem Wasserbad bei 80 bis 90° 3 Stunden erwärmt. Es entsteht eine gelbbraune Lösung, die ebenso wie im Falle von Lysalbinsäure I weiter verarbeitet wurde. Das isolierte Abbauprodukt ist ein gelbliches Pulver.

Die Fällbarkeit wird gemessen durch das Fällungsmittelvolumen (v), das man zur Lösung der Substanz hinzufügen muß, um eine schwache Trübung hervorzurufen. Zu 5,0 bzw. 10,0 ccm der untersuchten Lösung wurde unter ständigem Umschwenken aus einer Mikrobürette Azeton bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Die Titrationswerte sind in den meisten Fällen gut reproduzierbar. Im Unterschied zu den früher untersuchten Lösungen der Abbauprodukte des Kaseins sind die Albuminsole temperaturempfindlich. Deshalb wurden diese Versuche bei konstanter Temperatur ausgeführt, indem man das Kölbchen während der Titrationszeit in einem Thermostaten ständig umschwenkt.

Zuerst wurden Albuminsole verschiedener Konzentration bei variierten Temperaturen durch Azeton titriert. Die Resultate sind in den Tabellen I—III und Abb. 1—3 dargestellt. In Tabelle I und Fig. 1 ist die Abhängigkeit zwischen der Fällbarkeit und Konzentration verschiedener Albuminsole bei $T = +15°$ sichtbar.

Tabelle I. Albumine bei + 15°. Für Titration genommen 10,0 ccm der Lösung; c_0 — Konzentration des titrierten Albumins in Prozent; v — verbrauchte ccm des Azetons. $\gamma^* = \frac{v}{10{,}0+v}$; c — Konzentration des Albumins am Trübungspunkt $c = \frac{10{,}0}{10{,}0+v} \cdot c_0$.

c_0 Proz.	v ccm	γ^*	c Proz.	log $c \cdot 10^2$
	a) Albuminsol 2 Tage alt:			
2,0	2,10	0,173	1,65	2,217
1,0	2,72	0,214	0,786	1,895
0,5	2,97	0,229	0,386	1,586
0,25	3,30	0,248	0,188	1,274
0,125	4,02	0,286	0,089	0,949
	b) Albuminsol 4 Tage alt:			
2,0	2,50	0,200	1,60	2,204
1,0	3,08	0,236	0,765	1,883
0,5	3,56	0,263	0,369	1,567
0,25	3,75	0,273	0,182	1,260
0,125	4,23	0,297	0,087	0,943
	c) Albuminsol 6 Tage alt:			
2,0	3,33	0,250	1,50	2,176
1,0	3,97	0,284	0,717	1,855
0,5	4,22	0,296	0,352	1,546
0,25	4,78	0,324	0,169	1,228
0,125	5,00	0,333	0,083	0,922

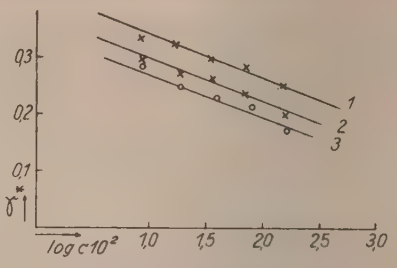


Fig. 1. $\gamma^* = f(c)$ für Albuminsole bei +15°.
1 = Albuminsol 6 Tage alt;
2 = Albuminsol 4 Tage alt;
3 = Albuminsol 2 Tage alt.

Die Albuminsole unterschieden sich voneinander durch ihr Alter. Die gealterten Sole sind schwerer fällbar (große v- bzw. γ^*-Werte) als die frischen, da das Albumin in der Lösung mit der Zeit sich allmählich zersetzt, was übrigens durch den mit der Zeit auftretenden unangenehmen Geruch wahrnehmbar ist. Die Fällbarkeit ist auch von dem Dialysegrad abhängig. Es ist ersichtlich, daß die Geraden parallel sind, was mit der kugelförmigen Gestalt der Albuminteilchen im Zusammenhang steht. Bei + 20 oder + 25° ist die Gesetzmäßigkeit die gleiche.

In Tabelle II und III sowie Fig. 2 und 3 sind die Resultate der Fällungstitration bei + 5° und + 40° sowie + 45° ersichtlich, wobei zum Vergleich auch ein Albumin bei + 15° titriert wurde. Man sieht, daß bei + 40°, + 45° oder auch + 5° kein geradliniger Zusammenhang zwischen γ^* und c besteht. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß bei hoher Temperatur die γ^*-Werte kleiner sind als bei niedriger, während bei Polystyrolen, Nitrozellulosen oder bei der Gelatine die Tatsachen gerade umgekehrt sind. Wird die Temperatur noch mehr, bis auf 50° erhöht, so erfolgt

Tabelle II. Albumin bei + 45° und + 5°. Bezeichnungen ebenso wie in Tabelle I.

c_0 Proz.	v ccm	γ^*	c Proz.	log $c \cdot 10^2$
	a) Albumin bei +45°:			
2,0	0,70	0,065	1,872	2,272
1,0	1,40	0,123	0,877	1,943
0,5	2,12	0,175	0,413	1,616
0,25	2,35	0,190	0,202	1,305
0,125	2,60	0,206	0,099	0,995
	b) Albumin bei +5°:			
2,0	1,30	0,115	1,770	2,248
1,0	2,12	0,175	0,825	1,916
0,5	3,00	0,231	0,385	1,585
0,25	3,75	0,273	0,182	1,260
0,125	4,02	0,286	0,089	0,950

Tabelle III. Albumin bei + 15° und + 40°. Bezeichnungen ebenso wie in Tabelle I.

c_0 Proz.	v ccm	γ^*	c Proz.	log $c \cdot 10^2$
	a) Albumin bei +15°:			
1,0	3,20	0,243	0,758	1,879
0,5	3,52	0,260	0,370	1,568
0,25	3,93	0,282	0,179	1,253
0,125	4,40	0,306	0,086	0,938
0,06	4,78	0,324	0,042	0,626
	b) Albumin bei +40°:			
1	1,72	0,147	0,853	1,931
0,5	2,68	0,212	0,395	1,596
0,25	3,26	0,246	0,188	1,275
0,125	4,08	0,291	0,088	0,948
0,06	4,45	0,308	0,043	0,635

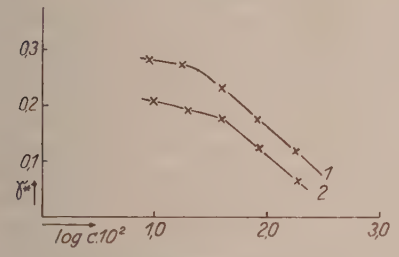


Fig. 2. $\gamma^* = f(c)$ für Albuminsole bei +45° (Kurve 2) und bei +5° (Kurve 1).

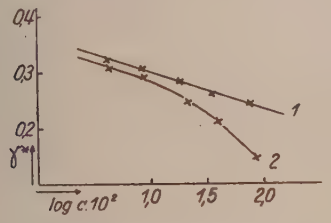


Fig. 3. $\gamma^* = f(c)$ für Albuminsole bei +15° und +40°. 1 = frisches Albuminsol bei +15°. 2 = Albuminsol bei +40°.

Eintritt der Trübung in den Albuminsolen schon durch einige Tropfen des Azetons. Durch Erhöhung der Temperatur erfolgt bekanntlich die Denaturierung des Albumins, wobei unter anderem die Viskosität steigt[9]). Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß die kugelförmigen Albuminteilchen dabei in mehr oder weniger fadenförmige Gebilde umgewandelt werden, wobei auch eine Ausflockung leichter zustande kommen kann. Es ist aber auch möglich, daß schon unter dem Hitzekoagulationspunkt, z. B. bei 45°, die denaturierten Teilchen sich zusammenlagern, wobei die Löslichkeit sich vermindert und die Fällbarkeit erleichtert wird.

In Tabelle IV und Fig. 4 sind die Resultate der Fällungstitration der beiden Lysalbinsäuren sichtbar. Die Geraden, die die Abhängigkeit $\gamma^* = f(c)$ graphisch darstellen, sind parallel, was darauf hinweist, daß diese Abbauprodukte mehr oder weniger kugelförmige Teilchen haben.

Tabelle IV. Die Abbauprodukte des Ovalbumins. Für die Titration genommen 5,0 ccm einer $c_0$proz. Lösung. $\gamma^* = \frac{v}{5{,}0 + v}$; $c = \frac{5{,}0}{5{,}0 + v} \cdot c_0$. Titriert bei + 15°.

c_0 Proz.	v ccm	γ^*	c Proz.	log $c \cdot 10^2$
	Lysalbinsaures-Na I:			
0,50	3,55	0,416	0,293	1,467
0,25	4,17	0,455	0,136	1,133
0,125	4,78	0,488	0,064	0,806
0,06	5,48	0,523	0,030	0,477
	Lysalbinsaures-Na II:			
1,00	6,12	0,550	0,449	1,652
0,50	6,68	0,573	0,214	1,330
0,25	7,46	0,599	0,100	1,000
0,125	8,75	0,637	0,045	0,653

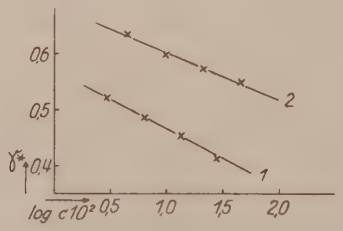


Fig. 4. $\gamma^* = f(c)$ für die Lysalbinsäure I (Gerade 1) und für das Abbauprodukt II (Gerade 2).

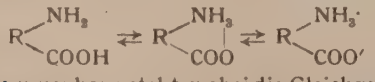
Ferner wurde die Abhängigkeit $\gamma^* = f(M)$ untersucht. Verfasser versuchte auch in diesem Falle die Molekulargewichte der Abbauprodukte durch graphische Interpolation zu ermitteln. In ein Koordinatensystem wurden auf der Abszisse die log M Werte, auf der Ordinate die γ^* Werte aufgetragen. Als niedermolekulare Vergleichssubstanzen wurden mehrere Aminosäuren und ein Dipeptid titriert. Die Resultate dieser Titrationen sind in Tabelle V zusammengestellt. Da an dem einen Ende der Reihe Aminosäuren-Polypeptide-Proteine (d. h. bei den Aminosäuren) die

[9]) Siehe u. a. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **12**, 213 (1913); Kl. Praktikum d. Kolloidchemie (1. Aufl., 1920), 134; M. L. Anson, A. E. Mirsky, J. Physiol. **60**, 50 (1925); J. physic. Chem. **35**, 185 (1931); W. J. Laughlin, W. C. M. Lewis, Biochem. J. **26**, 476 (1932).

Tabelle V. Einige Aminosäuren. Für die Titration genommen 5,0 ccm einer $c_0$proz. Lösung. Bezeichnungen ebenso wie in Tabelle IV. T = 15°.

c_0 Proz.	v ccm	γ^*	c Proz.	log $c \cdot 10^2$
		Glykokoll:		
4,0	4,15	0,453	2,18	2,338
2,0	7,55	0,602	0,797	1,901
1,0	11,48	0,697	0,304	1,483
0,5	16,82	0,770	0,114	1,057
0,25	23,70	0,827	0,043	0,633
		Leuzin:		
1,0	4,83	0,492	0,508	1,706
0,5	12,24	0,710	0,145	1,161
0,25	21,02	0,808	0,048	0,681
		Glyzil-leuzin:		
1,0	8,85	0,639	0,361	1,557
0,5	14,65	0,746	0,127	1,104
0,25	27,70	0,847	0,038	0,580
		Valin:		
1,0	11,20	0,692	0,309	1,490
0,5	18,46	0,787	0,106	1,025
0,25	28,4	0,851	0,037	0,568
		Asparaginsaures-Na:		
4,0	5,92	0,542	1,83	2,262
2,0	7,81	0,610	0,780	1,892
1,0	10,59	0,680	0,321	1,506
0,5	14,25	0,740	0,130	1,114
0,25	18,70	0,790	0,053	0,724
		Alanin:		
2,0	9,03	0,644	0,713	1,853
1,0	11,86	0,704	0,297	1,473
0,5	12,42	0,713	0,143	1,155

v- bzw. γ^*-Werte sehr groß sind, und an dem anderen (für die Albumine) sehr klein, so sind — auch im Falle gleicher Anfangskonzentration der titrierten Lösung — die Gleichgewichtskonzentrationen, d. h. Konzentrationen am Trübungspunkt, sehr verschieden. Deshalb wurden die γ^*-Werte auf die gleiche Gleichgewichtskonzentration $c = 0{,}3$ Proz. bezogen. Dies wurde aus der Abhängigkeit $\gamma^* = f(c)$ ermittelt. Diese Abhängigkeit für einige Aminosäuren ist in Fig. 5 sichtbar, und es ist merkwürdig, daß auch für die niedermolekulare Aminosäure kein geradliniger Zusammenhang zwischen Fällbarkeit und log c besteht. Es ist möglich, daß das mit den tautomeren Umlagerungen der Aminosäuren



im Zusammenhang steht, wobei die Gleichgewichte von der Konzentration abhängig sein können[10]).

[10]) Vgl. auch die Untersuchungen von E. J. Cohn, Chem. Rev. **19**, 241 (1936), sowie P. S. Winnek und C. L. A. Schmidt, J. gen. Physiol. **19**, 773 (1936), auch das Buch C. L. A. Schmidt, The Chemistry of the Amino Acids and Proteins **1938** (S. 911 u. a.).

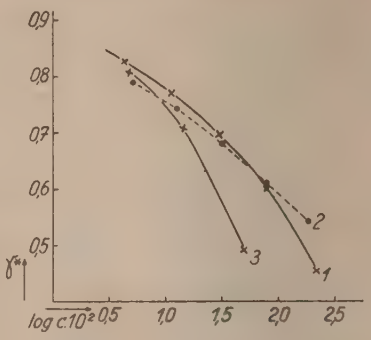


Fig. 5. $\gamma^* = f(c)$ für einige Aminosäuren.
1 = Glykokoll;
2 = Asparaginsaures-Na;
3 = Leuzin.

Die Abhängigkeit $\gamma^* = f(M)$ ist aus der Tabelle VI und Fig. 6 ersichtlich. Für die Aminosäuren erhält man eine Punktschaar, weil die

Tabelle VI. $\gamma^* = f(M)$ bei $c = 0{,}3$.

	γ^*	log M
Glykokoll	0,69	1,87
Alanin	0,70	1,94
Valin	0,69	2,06
Leuzin	0,58	2,11
Asparaginsaures-Na	0,68	2,12
Glyzil-leuzin	0,63	2,27
Lysalbinsäure I	0,40	3,65 (interpol.)
Lysalbinsäure II	0,56	2,67 (interpol.)
Albumin	0,26	4,54

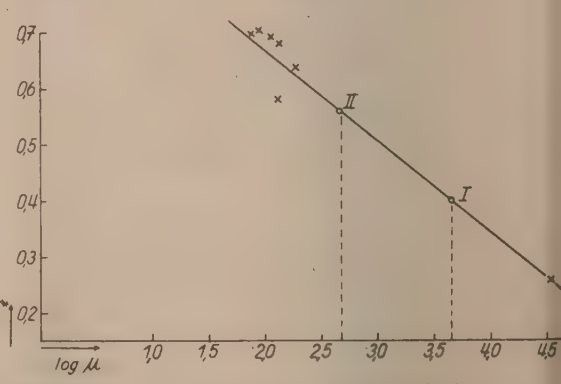


Fig. 6. $\gamma^* = f(M)$ bei $c = 0{,}3$ (vgl. Tabelle VI).
I = Lysalbinsäure I;
II = Abbauprodukt II.

chemische Zusammensetzung und die Löslichkeit dieser Stoffe verschieden ist. Zwischen dieser Punktschaar und dem Punkt des Albumins wurde nun eine Gerade gezogen. Dabei wurde für Albumin der von Svedberg und Nichols[11]) sowie anderen Forschern ermittelte Wert 34000 genommen. Wie man schon erwarten konnte, sind die Lysalbinsäuren leichter als die Aminosäuren und schwieriger als die Albumine selbst fällbar. Durch graphische Interpolation kann man nun von den γ^*-Werten der Lysalbinsäuren die Molekulargewichte derselben annähernd ermitteln. Da die Lysalbinsäuren saure Reaktion aufwiesen, wurden sie vorher mit NaOH neutralisiert. Man bestimmt also das M von Lysalbinsäuren-Na. Die freie Lysalbinsäure selbst ist etwas leichter fällbar als das Natriumsalz. Titriert man z. B. eine 1proz. Lösung der nicht neutralisierten Lysalbinsäure I, so verbraucht man nur 3,10 ccm Azeton für 10 ccm der Lösung statt 4—6 ccm. Im Falle des Natriumsalzes haben geringe Änderungen des p_H aber keinen Einfluß auf die Fällbarkeit. So sind schwach saure Lösungen des lysalbinsauren Natriums ($p_H \sim 5{,}5$) mit den gleichen Azetonmengen fällbar, wie ein neutrales Na-Lysalbinat von $p_H = 6{,}1$.

Es wurde auf diese Weise für die Lysalbinsäure I, die auch den von C. Paal (loc. cit.) seinerseits hergestellten Produkten am nächsten steht, ein $M = 4400$ gefunden. Für die Lysalbinsäure II, bei deren Herstellung das Albumin viel stärker hydrolysiert wurde, erhält man dagegen ein M von 470.

Hinsichtlich des Molekulargewichts von Lysalbinsäure (I) sei noch erwähnt, daß C. Paal (loc. cit.) mit Hilfe kryoskopischer Messungen Werte zwischen 800—1200 erhalten hatte. C. Kennedy und R. A. Gorter[12]) untersuchten die Lysalbinsäure auf den Gehalt verschiedener Aminosäuren; sie stellten fest, daß die Lysalbinsäure aus verschiedenen Aminosäuren zusammengesetzt ist, wobei die Molverhältnisse derselben nicht gleich sind. Daraus wird die Schlußfolgerung gezogen, daß das Molekulargewicht der Lysalbinsäure viel größer als 800 sein muß. Es ist also wahrscheinlich, daß der vom Verfasser für die eigentliche Lysalbinsäure gefundene Wert von 4400 der richtige ist[13]). Da durch 3stündiges Kochen mit 0,5 n NaOH bekanntlich schon sehr weitgehende Hydrolyse erfolgt, ist auch die Zahl 470 für das Produkt II plausibel. Zuletzt sei erwähnt, daß solche Abbauprodukte wie die Lysalbinsäuren keine einheitlichen Stoffe sind, sondern polymolekulare Gemische, so daß man nur über ein mittleres Molekulargewicht sprechen kann. Deshalb ist es auch unnötig, zur Untersuchung solcher Stoffe zeitraubende exakte Methoden anzuwenden.

Zusammenfassung.

Die Sole des Ovalbumins wurden bei verschiedener Konzentration und bei verschiedener Temperatur durch Azeton bis zum Eintritt der Trübung titriert. Dabei wurde gefunden, daß zwischen + 15 bis + 25° ein linearer Zusammenhang zwischen Fällbarkeit und Albuminkonzentration (log c) besteht. Die Geraden, die den Zusammenhang zwischen Fällbarkeit und log c darstellen, sind parallel, was auf die kugelförmige Gestalt der Teilchen hinweist. Bei höherer und niedrigerer Temperatur (+ 45° bzw. + 5°) sind die Verhältnisse komplizierter. Bei hoher Temperatur (+ 40° oder + 45°) sind die Albuminsole leichter fällbar als bei Zimmertemperatur.

Auch bei den Lysalbinsäuren, die durch Abbau des Ovalbumins mit Natriumhydroxyd erhalten wurden, wurde die Abhängigkeit zwischen Fällbarkeit und Konzentration untersucht und ein linearer Zusammenhang zwischen Fällbarkeit und Konzentration der fällbaren Substanz festgestellt. Auch diese Geraden sind parallel.

Bei einer Reihe von Aminosäuren wurde die Abhängigkeit zwischen Fällbarkeit und Konzentration untersucht und festgestellt, daß in diesem Falle kein geradliniger Zusammenhang zwischen Fällbarkeit und Konzentration (log c) besteht.

Für die Lysalbinsäure wurde durch Fällungstitration das mittlere Molekulargewicht von 4400 bestimmt; für ein anderes durch weitgehenderen hydrolytischen Abbau erhaltenes Produkt („Lysalbinsäure II") wurde ein mittleres Molekulargewicht von 470 gefunden.

* * *

Dem Vorstand des Analytischen Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. M. Straumanis, dankt Verfasser für das große Entgegenkommen, das er während der Ausführung dieser Arbeit zeigte.

Dem Vorstand der kolloidchemischen Abteilung, Herrn Prof. A. Janek, dankt Verfasser für die liebenswürdige Überlassung einiger Apparate.

[11]) The Svedberg, J. B. Nichols, J. Amer. chem. Soc. **48**, 3081 (1926); J. B. Nichols, ebenda **52**, 5176 (1930); B. Sjögren, The Svedberg, ebenda **52**, 5187 (1930).

[12]) C. Kennedy, R. A. Gorter, J. Amer. chem. Soc. **39**, 2734 (1917).

[13]) Inzwischen vom Verfasser ausgeführte kryoskopische Messungen ergaben für eine Lysalbinsäure, die der Lysalbinsäure I ähnlich hergestellt wurde, ein M von 2300.

Aus der Medizinischen Universitätsklinik Zürich (Direktor: Prof. W. Löffler).

Über den Einfluß hydrotroper Substanzen auf die Kolloideigenschaften des Serums.

Von Ch. Wunderly (Zürich, Schweiz).

(Eingegangen am 17. November 1941)

Wenn man die Zellmembran nicht ausschließlich als homogen betrachtet und mit lipoiden Substanzen bedeckt (Lipoidtheorie), sondern stellenweise eine Struktur mit feinsten Poren annimmt (Ultrafiltertheorie), dann wird die Permeabilität teilweise bestimmt durch das Größenverhältnis der Porenweite zu den diffundierenden Stoffen. Sind diese letzteren als lyophile Kolloide in gebündelter Form zu Micellen vereinigt, so wird die Anwesenheit von Substanzen mit hydrotropen Eigenschaften darüber entscheiden, ob als Folge von Dissolution die Micellen sich teilweise auflockern zu molekulardisperser Verteilung und damit ihre Dimensionen soweit reduzieren, daß sie die Membranporen passieren können. v. Kuthy hat an pflanzlichen Kapillaren entsprechende Studien ausgeführt. Wenn wir uns somit auf die Beeinflussung der Permeabilität von der flüssigen Phase aus beschränken und von den strukturbedingten, selektiven Eigenschaften der Zellmembran absehen, dann stellt sich das Problem wie folgt. An Stellen mit Lipoidfilm ist die Permeabilität ein Löslichkeitsproblem, das durch lipotrope Stoffe reguliert wird, während die Porendurchlässigkeit für lyophile Kolloide abhängig ist von der Wirkung hydrotroper Substanzen. Wie Wilbrandt und Jacobs erörtert haben, ist anzunehmen, daß im Organismus beide Vorgänge nebeneinander verlaufen. Nun ist bekannt, daß dem menschlichen Serum nicht nur stabilisierende, sondern auch peptisierende Eigenschaften zukommen. Dieselben werden bedeutsam, wenn die chemotherapeutisch wirksamen Farbstoffmoleküle zu Assoziation neigen, wie dies bei Prontosil rubrum, Rivanol, Trypaflavin und Septacrol der Fall ist. In solchen Fällen bewirkt das Serum eine Dissolutionspeptisation, d. h. die Prontosilaggregate von teilweise kolloiden Dimensionen gehen in molekulardisperse Teilchen über, einen Vorgang, den Wo. Ostwald mit Dissolution bezeichnet hat. Der Zusammenhang mit dem ersten Teil der pharmakologischen Wirkung, den Axmacher die Fixationsphase nennt, ist naheliegend; denn im feindispersen Zustand sind die genannten Farbstoffe eher befähigt, die Haftfestigkeit der Kokkentoxine an den Organzellen herabzusetzen. Ebenso ist es möglich, daß die von Stelzer beschriebene Speicherung des Prontosil rubr. in der Haut dadurch erhöht wird und dem zufolge die bekannte Wirkung zeigt bei Erysipel. Im folgenden wird eine Methode gezeigt, welche es gestattet, die genannten Eigenschaften messend zu verfolgen und ihre Abhängigkeit von zusätzlichen hydrotropen Stoffen zu prüfen.

Die Dissolution von Prontosil-Sol durch Serum und hydrotrope Substanzen.

Die von Schleicher und Schüll in den Handel gebrachten Rundfilter Nr. 602 e. h. mit einer größten Porenweite von ca. 1,5 μ halten Farbstoffe, welche als Micellkolloide in Lösung gehen, vollständig zurück. Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß dies für Prontosil rubr. (4-Sulfonamid-3′, 4′-Diaminoazobenzol) weitgehend der Fall ist, wurde diesem chemotherapeutisch wichtigen Farbstoff der Vorzug gegeben. Durch mehrstündiges Schütteln in dest. H_2O wird davon eine Stammlösung hergestellt, welche 1,50 mg-Proz. enthält. Im Stufenphotometer von Zeiss wird mit 20 mm Küvetten und Filter S 47 eine Eichkurve aufgestellt, welche die Abhängigkeit von Extinktion und Prontosilgehalt festlegt. Die Eigenfärbung des Serums wird dadurch kompensiert, daß man in die Vergleichsküvette ebenfalls Serum in der Verdünnung 1:100 gibt. Folgende Ansätze werden eine Stunde stehen gelassen; darauf auf die genannten Filter gegossen (wobei man je 2 gefaltete Rundfilter so aufeinander legt, daß überall 3 Schichten Filterpapier auf dem Glastrichter aufliegen) und das Filtrat photometrisch ausgewertet. Ansatz ohne Serum: 0,2 ccm der mol/40 Lösung der hydrotropen Substanz + 1 ccm Prontosilstammlösung + 8,8 ccm H_2O. Serumansatz: 0,1 ccm normales menschliches Spontanserum + 0,2 ccm der mol/40 Lösung der hydrotropen Substanz + 1 ccm Prontosilstammlösung + 8,7 ccm H_2O. Damit enthalten die Ansätze die Serumproteine (bei einer Gesamteiweißkonzentration des Serums von 7,71 Proz.) in einer Konzentration von 77,1 mg-Proz.; das Prontosil rubr. in 0,15 mg-Proz. und die zugesetzten hydrotropen Substanzen in mol/2000.

Tabelle I.

Farbfilter: S_{47} E = Extinktion	Ansatz ohne Serum E	Ansatz ohne Serum Proz.	Ansatz mit Serum E	Ansatz mit Serum Proz.	Differenz von Kolonne 4 u. 2
	1	2	3	4	5
Unfiltrierte Prontosil-Stammlösung von 0,15 mg-Proz.	0,130	100			
Filtrat derselben	0,016	12			
Serumansatz (Normalserum + Prontosillösung)			0,071	43	
		netto Zuwachs			
Benzoesaures Na	0,017	—	0,072	43	43
Salizylsaures Na	0,023	6	0,077	48	42
Mandelsaures Na	0,025	7	0,081	50	43
Zimmtsaures Na	0,027	9	0,091	58	49
Benzolsulfosaures Na	0,026	8	0,080	50	42
Benzol-m-disulfosaures Na	0,024	6	0,081	50	44
p-Phenolsulfosaures Na	0,037	17	0,093	59	42
Sulfanilsaures Na	0,031	12	0,084	53	41
Zitronensaures Na	0,029	10	0,096	62	52
Weinsaures Na	0,032	12	0,090	58	46
l-Tyrosin	0,027	9	0,104	68	59
d, l-Phenylalanin	0,026	8	0,076	48	40
d-Arginin	0,029	10	0,078	49	39
-Histidin	0,017	—	0,072	43	43

Der vorstehende Versuch mit Normalserum und Prontosil rubr. zeigt die erwartete starke Dissolutionswirkung. Da Bennhold auf Grund von Kataphoreseversuchen zeigte, daß Prontosil mit den Albuminen wandert und dies später von Schoenholzer bestätigt wurde, darf man folgern, daß die Dissolutionswirkung von den feindispersen Serumanteilen ausgeht. Eine Serumbindung des Prontosil rubr. wird auch von Bauer angenommen, obwohl Soehring bei seiner Versuchsanordnung eine solche nicht nachweisen konnte. Die Bindung selbst dürfte eine heteropolare Kohäsionsbindung darstellen, wie sie zustande kommt durch die gegenseitige Anziehung von Gruppen mit ausgesprochenem Dipoleffekt. Dementsprechend sind beim Prontosil rubr. die gehäuften, basischen NH_2-Gruppen ausschlaggebend; sie bewirken eine Verkleinerung der Dissoziationskonstante, so daß nur geringe Mengen des Farbstoffes als kationaktiver Kolloidelektrolyt in Lösung gehen. Die erwähnten Kataphoreseversuche deuten darauf hin, daß unter den veränderten Löslichkeitsverhältnissen im Blutplasma eine Umladung zustande kommt, ähnlich wie sie Keller und Suellmann an basischem Methylenblau zeigen konnten.

Kolonne 2 enthält in Prozent den Zuwachs an Prontosil im Filtrat über die 12 Proz. hinaus, welche ohne hydrotrope Substanzen das Filter passieren; Kolonne 5 enthält die Differenz der Prozentzahlen von 2 und 4; damit wird gezeigt, welche von den hydrotropen Stoffen imstande sind, die peptisatorischen Eigenschaften des Serums zu verstärken. Da die meisten Werte der Kolonne 5 um 43 Proz. herum liegen, was dem Wert des Normalserums entspricht, ergibt sich, daß die erzielte Dissolution sich additiv zusammensetzt, aus jener, welche das Normalserum erzielt, nämlich 43 Proz., und derjenigen der hydrotropen Stoffe; es besteht somit keine verdrängende Adsorption zwischen Farbstoff und hydrotroper Substanz. Nur l-Tyrosin, diese physiologische aromatische Aminosäure, vermag in Verbindung mit Serum die Dissolution kräftig zu steigern; da ihre eigene hydrotrope Leistung mit 9 Proz. nur mittelstark erscheint, muß man annehmen, daß sich das Tyrosinmolekül entsprechend seiner Polarität, so in die intermicellaren Räume der Proteinaggregate einbaut, daß sich deren Dissolutionsvermögen von 43 Proz. auf 59 Proz. erhöht. Die quantitativen Analysen von Balint und Balint haben ergeben, daß sich Tyrosin, neben Arginin und Tryptophan, hauptsächlich in den Fibrinogen- und Globulinproteinen findet, somit in den grobdispersen Anteilen des Serums. Der neugezeigten Eigenschaft des Tyrosins kommt eine verschiedene Funktion zu, je nachdem es in vivo in die Hauptvalenzkette der Globularproteine eingebaut ist oder als freie Aminosäure im Blute kreist. Im ersten Fall wird es den überwiegend hydrophoben Charakter des Tryptophan, mit dem es in der erwähnten Proteinfraktion verbunden ist, wenigstens teilweise kompensieren können; eine Eigenschaft, die um so wichtiger ist,

als nach Bergmann die Tyrosinmoleküle in der Hauptkette durch jeweils 15 andere Aminosäurereste voneinander getrennt sind. Andererseits ist denkbar, daß es freikreisend die Permeabilität beeinflußt, eine Wirkung, die an physiologischen Membranen nachgeprüft werden müßte. Mengenmäßig erscheint dies als möglich, wo unter normalen Bedingungen 5—8 mg-Proz., jedoch bei akuten Erkrankungen des Leberparenchyms bis zu 200 mg-Proz. freier Aminosäure-N im Serum gefunden werden.

Wenn die hydrotrope Wirkung des Tyrosins in Verbindung mit Serum soviel größer ist wie jene des Phenylalanins, dann liegt der Grund in der p-ständigen Hydroxylgruppe. Während bei dem ebenfalls physiologischen Phenylalanin der amphotere Charakter überwiegt, indem die vom Karboxyl gelieferten Wasserstoffionen gleich wieder von der benachbarten Aminogruppe gebunden werden, verhilft dem Tyrosin die negativierende Hydroxylgruppe zu einer größeren Dissoziationskonstante, indem sie die Aktivierungsenergie für die Abspaltung negativer Dipolenden erniedrigt.

Die Dissolution von Akridinfarbstoffen durch Normalserum.

Nachdem angenommen werden kann, daß Prontosil größtenteils an die Albumine gebunden ist, war es folgerichtig, auch Farbstoffe zu untersuchen mit entsprechender Affinität zu den Globulinen. Pfaff und Herold haben durch Kataphorese das Bindungsvermögen der Serumeiweißkörper für Fluoreszenzfarbstoffe, darunter Trypaflavin, untersucht; sie fanden, daß dasselbe ausschließlich an den Globularproteinen haftet, jedoch die gebundene Gesamtmenge klein bleibt. Wir haben daraufhin die Dissolution untersucht, wie sie mit Normalserum erreicht wird an Trypaflavin (3,6-Diamino-10-Methylakridiniumchlorid), dessen chemotherapeutische Eigenschaften in ihrer Abhängigkeit von den Substituenten Benda beschrieben hat. Ebenso prüften wir Rivanol, die beiden Phenoakridine Brillantphosphin 5 G der Ciba und Rhenonin A, ferner Akridin-rot 3 B und Akridin-orange NO (Tetramethyl-Diamino Akridin), welch letzteres von Müller erwähnt wird in einer Studie über den Einfluß des Ringschlusses eines Tritansystemes auf die Farbigkeit. Grundsätzlich zeigten alle erwähnten Farbstoffe auf Serumzusatz hin eine Dissolution; jedoch ist dieselbe recht verschieden stark und unterscheidet sich damit von dem embatischen Effekt Bennholds. Unterschiede konstitutiver Art, etwa ob primäre Aminogruppen vorhanden sind oder tertiäre, sind nicht entscheidend, dagegen die Lösungsdispersität. Neigt das Tritansystem zur Micellbildung und wird es infolgedessen vom Filter quantitativ zurückbehalten, dann zeigt sich auf Serumzusatz eine starke Dissolution. Allgemein ist zu sagen, daß diese Akridinfarbbasen nur als Chlorhydrate genügend löslich sind; als solche bilden sie in der Lösung anionaktive Kolloidelektrolyte und vereinigen sich mit den gleichsinnig geladenen Eiweißionen zu einem geschützten Sol.

Es folgen die Methodik und die Meßresultate für 3 der oben angeführten Farbbasen. Vorerst wird auf Grund von Durchlässigkeitskurven das bestgeeignete Farbfilter bestimmt; sodann wird mit demselben die Eichkurve aufgestellt. Nun werden von den Farbstoffen Lösungen hergestellt mit 1 mg-Proz. Gehalt; von diesen Stammlösungen, die für die Messungen nicht älter als 24 Stunden sind, werden durch Verdünnung Lösungen von 0,1, 0,3 und 0,5 mg-Proz. gemacht; davon werden je 10 ccm auf ein 11 cm ⊖ Rundfilter von Schleicher und Schüll Nr. 602 e. h. gegossen und im Filtrat photometrisch die Extinktion bestimmt Aus der Eichkurve läßt sich dann entnehmen, wie groß innerhalb der Farbstofflösung der feindisperse Anteil ist, welcher das Filter passiert. Wird zu einem solchen Ansatz Serum hinzugegeben, so haben besondere Versuchsreihen ergeben, daß es nicht gleichgültig ist, in welcher Verdünnung sich das Serum darin befindet. Als besonders geeignet zeigte sich eine Serumverdünnung von 1:143; wird nämlich in dieser Verdünnung die physiologische Leitfähigkeit eines normalen Serums gemessen, so besteht maximale Ionisation. Dementsprechend kommen in die Serumansätze je 0,07 ccm Serum, wobei ihr Volumen stets auf 10 ccm gehalten wird.

In Tabelle II ist das Verhalten von 3 Akridinfarbstoffen festgehalten, welches deutlich die Abhängigkeit der Serumwirkung von der Lösungsdispersität widerspiegelt. Akridinrot ist dank seiner Sauerstoffbrücke im Mittelring (Analogie zu Rosmarin) in seiner wässerigen Lösung bereits so hochdispers, daß Serumzusatz nur noch eine kleine Dissolution bewirkt. Wie groß dieselbe in quantitativer Hinsicht ist, ergibt sich aus Kolonne 4, wo jeweils die Menge Farbstoff in mg angegeben ist, welche pro g Serumeiweiß, zufolge der Dissolution im Filtrat, erscheint. Die Zunahme des Akridinrot bleibt in engen Grenzen, selbst wenn seine Konzentration im Ansatz verfünffacht wird. Sehr verschieden verhält sich Akridinorange, dessen Lösung genügend grobdispers ist, um vom Filter quantitativ zurück-

Tabelle II.

Ansatz: Akridinrot 3 B	Farbfilter: S_{53}		Unfiltriert E	Filtrat E
1 ccm Akridinrot 1 mg-Proz. + 9 ccm H_2O			0,168	0,048
3 ccm Akridinrot 1 mg-Proz. + 7 ccm H_2O			0,304	0,101
5 ccm Akridinrot 1 mg-Proz. + 5 ccm H_2O			0,840	0,160
Serumansatz:	**Filtrat E**	**netto Zuwachs**	**Proz.**	**Verhältniszahl*)**
0,07 ccm Serum:				
+ 1 ccm Akridinrot 1 mg-Proz. + 8,93 ccm H_2O	0,093	0,045	27	0,485
+ 3 ccm Akridinrot 1 mg-Proz. + 6,93 ccm H_2O	0,149	0,048	16	0,517
+ 5 ccm Akridinrot 1 mg-Proz. + 4,93 ccm H_2O	0,210	0,050	6	0,539

Ansatz: Trypaflavin	Farbfilter: S_{43}		Unfiltriert E	Filtrat E
1 ccm Trypaflavin 1 mg-Proz. + 9 ccm H_2O			0,148	0,020
3 ccm Trypaflavin 1 mg-Proz. + 7 ccm H_2O			0,444	0,020
5 ccm Trypaflavin 1 mg-Proz. + 5 ccm H_2O			0,740	0,022
Serumansatz:	**Filtrat E**	**netto Zuwachs**	**Proz.**	**Verhältniszahl*)**
0,07 ccm Serum:	1	2	3	4
+ 1 ccm Trypaflavin 1 mg-Proz. + 8,93 ccm H_2O	0,104	0,084	57	1,025
+ 3 ccm Trypaflavin 1 mg-Proz. + 6,93 ccm H_2O	0,114	0,094	21	1,147
+ 5 ccm Trypaflavin 1 mg-Proz. + 4,93 ccm H_2O	0,125	0,103	14	1,257

Ansatz: Akridinorange NO	Farbfilter: S_{47}		Unfiltriert E	Filtrat E
1 ccm Akridinorange 1 mg-Proz. + 9 ccm H_2O			0,082	—
3 ccm Akridinorange 1 mg-Proz. + 7 ccm H_2O			0,245	—
5 ccm Akridinorange 1 mg-Proz. + 5 ccm H_2O			0,410	—
Serumansatz:	**Filtrat E**	**netto Zuwachs**	**Proz.**	**Verhältniszahl*)**
0,07 ccm Serum:	1	2	3	4
+ 1 ccm Akridinorange 1 mg-Proz. + 8,93 ccm H_2O	0,056	0,056	68	1,223
+ 3 ccm Akridinorange 1 mg-Proz. + 6,93 ccm H_2O	0,118	0,118	48	2,577
+ 5 ccm Akridinorange 1 mg-Proz. + 4,93 ccm H_2O	0,147	0,147	36	3,210

*) Die Verhältniszahl in Kolonne 4 gibt an, wieviel mg Farbstoff im Filtrat gefunden werden pro g Gesamteiweiß des verwendeten Serums, somit eine serumspezifische Größe.

behalten zu werden; hier zeigt deshalb der Serumzusatz von den 6 untersuchten Akridinbasen seine größte Wirkung. Es spiegelt sich dies ebenfalls in den hohen Werten der Kolonne 4 wider. Nun ist bekannt, daß der chemotherapeutische Index dieses Tritansystemes besonders ungünstig liegt. Es ist denkbar, daß als Folge der aufgezeigten starken Dissolution besonders viel von der Base durch die Zellmembran der pathogenen Protozoen diffundiert und dadurch die starke trypanozide Wirkung ausgelöst wird. Andererseits muß man ein ähnliches Verhalten an der Erythrozytenmembran annehmen, wodurch die hochtoxische Wirkung erklärt wäre. Dabei fällt auf, daß die Struktur dieser Farbbase einen ähnlichen Aufbau aufweist wie der Vitalfarbstoff Brillantkresylblau. Beide sind Tritansysteme mit einer N-Brücke des Mittelringes und einer tertiären Aminogruppe mit paarweisen Methylgruppen als Substituenten; ebenso werden beide Farbstoffe von den Rundfiltern 602 e. h. quantitativ zurückgehalten. Vom Brillantkresylblau hat Frl. Hurschler in ihrer Arbeit über die Toxizität von Sulfanilamid-Derivaten für das Blut die große Affinität zu den Innenkörpern hervorgehoben; diese letzteren treten als Folge starker Methämoglobinbildung an der Peripherie der Erythrozyten auf.

Nachdem so die Dissolution von Prontosil, das hauptsächlich an die Albumine gebunden ist,

und von Trypaflavin, welches mit den Globulinen wandert, gezeigt wurde, besteht die interessante Möglichkeit, pathologische Sera mit starken Abweichungen des Albumin/Globulin-Quotienten darauf zu prüfen; d. h. es müßte sich bei erhöhtem Globulingehalt, wie bei vielen exsudativen Prozessen, eine erhöhte Dissolutionsfähigkeit des Serums für Trypaflavin ergeben, ein Problem, mit dem wir gegenwärtig beschäftigt sind. Gegenüber Kataphorese und Elektrodialyse bietet die Methode den Vorteil, daß kein trennender Eingriff in das Kolloidgefüge notwendig ist.

Der Einfluß hydrotroper Substanzen auf Koagulation und Denaturation der Serumproteine.

Die vorangehenden Filterversuche haben ergeben, daß der Zusatz von hydrotropen Substanzen das Peptisationsvermögen von Serum kaum verändert; nun war es wertvoll zu erfahren, ob auch die Koagulation und Denaturation der Serumproteine davon unbeeinflußt bleiben. Um dies festzustellen, benützen wir die nephelometrische Methode, deren Grundlagen wir in dieser Zeitschrift (Ch. Wunderly) veröffentlicht haben. Während O. Weltmann ursprünglich nur den Schwellenwert der Koagulation visuell beobachtete, so wie er sich beim Erhitzen mit einer $CaCl_2$-Verdünnungsreihe einstellt, haben wir der letzteren noch ein Röhrchen angeschlossen, welches nur doppelt dest. Wasser enthält; dadurch erhalten wir lückenlos den Übergang von vollständiger Koagulation bis zur reinen Hitzedenaturierung der Serumproteine. Die von uns entwickelte Methode erfaßt damit die so verschiedenartig gestaltete Lösungsdispersität und erlaubt die Änderungen, wie sie durch das pathologische Geschehen bedingt sind, in charakteristischer Weise wiederzugeben. Deshalb hat sie sich im klinischen Gebrauch (siehe Ch. Wunderly und F. Wuhrmann), wie wir an über 700 pathologischen Sera zeigen konnten, bestens bewährt. Nachdem uns diese Erfahrungen gezeigt hatten, wie der Krankheitsablauf sich im Nephelogramm abbildet, stellte sich uns die Frage, ob es nicht möglich wäre, durch geeignete Substanzen das Nephelogramm des Normalserums so umzugestalten, wie es pathologische Verhältnisse im Organismus bewirken. Wir haben die Änderungen der Dispersität, wie sie im Streulicht quantitativ gemessen werden, zurückgeführt auf die verschiedene Lösungsintensität der Proteine; daraus leiteten wir die Möglichkeit einer Beeinflussung der Nephelogramme durch Substanzen mit hydrotropen Eigenschaften ab.

Methode: In 13 Reagenzgläser werden je 0,1 ccm menschliches Spontanserum pipettiert. Dazu je 5 ccm von $CaCl_2$-Lösungen der Konzentrationen:

in Promille	0,5	0,45	0,4	0,35	0,3	0,25	0,2	0,15	0,12	0,09	0,06	0,03
Röhrchen-Nummern . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Während in das 13. Röhrchen 5 ccm Acqua bidest. kommen; darauf wird in jedes Röhrchen 0,1 ccm der mol/40 Lösungen der zu prüfenden hydrotropen Substanz hinzugefügt, gut homogenisiert und 1 Stunde stehen gelassen. Erst dann wird für 15 Min. in ein siedendes Wasserbad gestellt; während 5 Min. in fließendem Wasser abgekühlt und auf 11 cm ⊖ Rundfilter Nr. 602 e. h. gegossen. Vom Filtrat pipettiert man 1 ccm in 10 ccm dest. Wasser und mißt die Trübung der 11 ccm im Stufenphotometer von Zeiss mit Einrichtung für Trübungsmessung; als Lichtfilter dient L_2, und als Vergleichshelligkeit Nr. 4. Die Helligkeit des Trübglaskörpers ist 28 Proz. und sein Trübungswert 0,00479. Im Nephelogramm werden die relativen Trübwerte der Röhrchen als Ordinate aufgetragen, während die Röhrchenzahl im Abstand ihrer Konzentration an $CaCl_2$ als Abszisse dient.

Die geprüften hydrotropen Substanzen sind genügend löslich, um damit mol/40 Lösungen herstellen zu können. Einzig Tyrosin vermögen wir nur in mol/400 zu lösen; dafür verwenden wir im Ansatz von dieser Tyrosinlösung 10mal mehr, so daß die Konzentration sich wieder ausgleicht. Der Ansatz lautet dann für Tyrosin: 0,1 ccm Serum + 1 ccm mol/400 Tyrosinlösung + 2,5 ccm H_2O + 2,5 ccm der $CaCl_2$-Verdünnungsreihe, die wir für den Tyrosinversuch doppelt konzentriert nehmen müssen wie in den übrigen Versuchen, wo 5 ccm pro Ansatz zur Verwendung gelangen. Damit sind die hydrotropen Stoffe in allen Ansätzen in einer Konzentration von mol/2000 vorhanden. Eine Kontrolle zeigt, daß keiner dieser Stoffe mit den $CaCl_2$-Lösungen beim Erhitzen Trübungen gibt. Ihre polaren Gruppen sind in der gewählten Verdünnung praktisch vollständig dissoziiert.

Tabelle III.

Relative Trübwerte von	Röhrchen-Nummer 6	7	8	9	10	11	12	13
Normalserum	256	941	976	748	333	92	—	—
und mit Zusatz von								
Benzoesaurem Na	29	591	719	646	488	293	55	
Salizylsaurem Na	156	653	577	466	340	200	56	--
Mandelsaurem Na	192	518	735	712	574	310	49	-
Zimmtsaurem Na	272	555	787	772	635	319	40	-
Sulfanilsaurem Na	238	481	641	523	94	—	—	
p-Phenolsulfosaurem Na	79	446	700	574	256	77	—	—
l-Tyrosin	243	611	921	974	815	500	179	48
d, l-Phenylalanin	50	635	848	790	526	146	—	—
d-Arginin + l-Histidin	86	467	670	530	231	—	—	--

Obgleich stets das gleiche Serum verwendet wurde, zeigen die Nephelogramme als Folge der Zusätze beträchtliche Abweichungen. Um diese zu verdeutlichen, geben wir jene mit benzolsulfosaurem-Na und mit benzol-m-disulfosaurem-Na in Kurvenform wieder. Ansätze gleich wie oben. Um ferner darzutun, welche Ähnlichkeit besteht zwischen den mit unphysiologischen hydrotropen Stoffen erreichten Nephelogrammen und solchen pathologischer Sera, fügen wir noch Kurve Nr. 315 eines 63jährigen Alkoholikers bei. Derselbe leidet an einer dekompensierten Laënnecc'schen Lebercirrhosis; das Serumeiweiß beträgt hier 5,37 Proz.; die Blutsenkungsgeschwindigkeit 25 mm in der ersten, 35 mm in der zweiten Stunde; die Takata-Reaktion ist negativ. Unter dem Einfluß des pathologischen Geschehens hat sich der Scheitelpunkt der Kurve gegenüber jener des Normalserums stark erniedrigt. Zufällig liegt sie gleich hoch wie jene, welche mit benzo-m-disulfosaurem-Natrium erreicht wurde (Fig. 1).

Der Vergleich der Kurven I und II mit dem Nephelogramm des verwendeten Normalserums zeigt eindrucksvoll die Wirkung der Substituenten. Allgemein ist zu sagen, daß die benutzten Substanzen den Schwellenwert der Koagulation des Normalserums nicht verändern; alle Versuche zeigen eine vollständige Ausflockung bis zum Röhrchen 6. Daraus kann man ableiten, daß keine wesentliche Änderung in der Verteilung der polaren Gruppen zwischen Innenraum und Peripherie der Sphäroproteine stattfindet. Demzufolge bleibt die Ladungsdichte der Proteine unverändert und das zu ihrer Koagulation notwendige Potential bleibt dasselbe. Seine Größe entspricht in diesem Falle der Konzentration der Kationen im Röhrchen Nr. 6. Weiter haben die unphysiologischen Stoffe die Tendenz gemeinsam, den Scheitelpunkt der Kurven herabzusetzen; das zimmtsaure-Na am wenigsten, das benzol-m-disulfosaure-Na am stärksten. Wenn wir mit

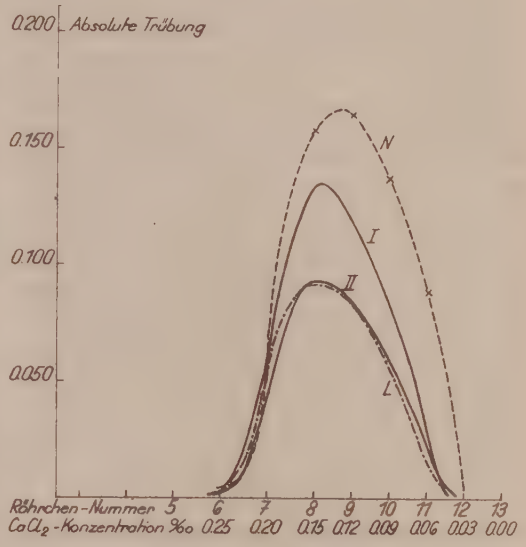
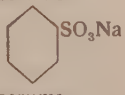
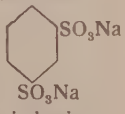


Fig. 1

N – – – – Nephelogramm des Normalserums

I ——— Nephelogramm des Normalserums + 

II ——— Nephelogramm des Normalserums + 

L —•—•— Nephelogramm einer Lebercirrhosis (Nr. 315, vom 23. 7. 41).

Dirr und Logel annehmen, daß die Kalziumionen in erster Linie mit den, von Haurowitz exogen genannten, Karboxylgruppen echte Bindungen eingehen, so sehen wir, daß die zugesetzten Stoffe die Reaktionsfähigkeit dieser polaren

Gruppen nicht beeinflußt. Entsprechend bleibt die Lösungsintensität der Serumproteine dieselbe. Dagegen ändert sich ihre Lösungsdispersität in charakteristischer Weise; auf diesen Reaktionsmechanismus sind wir bei der Besprechung der Nephelogramme pathologischer Sera bereits eingegangen (Ch. Wunderly und F. Wuhrmann). Die Versuche mit Aminosäuren stellen Modellreaktionen dar, wie sie mit physiologischen Stoffen erreicht werden.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, wie Normalserum die Dissolution eines Prontosil rubr.-Soles bewirkt und wie diese durch Substanzen mit hydrotropen Eigenschaften beeinflußt wird. Die quantitative Beziehung zwischen hydrotroper Wirkung und Konzentration wird ferner an Solen gemessen von Trypaflavin, Akridinrot 3 B und Akridinorange NO; auf die Abhängigkeit von Dispersitätsgrad und chemotherapeutischem Index wird hingewiesen; ebenso auf den Zusammenhang mit dem Permeabilitätsproblem.

Es wird der Einfluß von 8 aromatischen Substanzen mit hydrotropen Eigenschaften und einigen physiologischen Aminosäuren auf die Koagulation und Denaturation der Serumproteine nephelometrisch gemessen. Die Wirkung der Anzahl von Sulfogruppen wird kurvenmäßig dargestellt.

Schrifttum.

Axmacher, Fr., Arch. exper. Path. **180**, 142 (1936).
Balint, P., und M. Balint, Biochem. Z. **305**, 310 (1940); **306**, 296 (1940).
Bauer, H., Z. ges. exper. Med. **108**, 537 (1941).
Benda, L., Medizin und Chemie I (1933), 45.
Bergmann, M., und C. Niemann, Science **86**, 187 (1937).
Dirr, K., und R. Logel, Z. ges. exper. Med. **106**, 85 (1939).
Haurowitz, F., Z. physiol. Chem. **256**, 28 (1938).
Hurschler, H., Arch. exper. Path. **197**, 438 (1941).
Jabobs, M. H., Ann. Rev. Physiol. **1**, 1 (1939).
Keller, R., Die Elektrizität der Zelle, 3. Auflage (1932), 42.
v. Kuthy, A., Biochem. Z. **306**, 137 (1940).
Müller, E., Neuere Anschauungen der organischen Chemie (Berlin 1940).
Pfaff, W., und W. Herold, Grundlagen einer neuen Therapieforschung der Tuberkulose (Leipzig 1937).
Schönholzer, G., Klin. Wschr. **19**, 790 (1940).
Soehring, K., Biochem. Z. **295**, 265 (1938).
Stelzer, S., Arch. exper. Path. **194**, 133 (1940).
Süllmann, H., Protoplasma **13**, 509 (1931).
Wilbrandt, W., Erg. d. Physiol. **40**, 204 (1938).
Wunderly, Ch., Kolloid-Z. **93**, 318 (1940).
Wunderly, Ch., und F. Wuhrmann, Klin. Wschr. **20**, 564 (1941).
Wuhrmann, F., und Ch. Wunderly, Z. klin. Med. **139** [5], 706 (1941).
Wunderly, Ch., und F. Wuhrmann, Z. klin. Med. (im Druck).

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Laibach (Lubiana, Italien).

Die Gewinnung von Bleichromaten aus Bleioxyd.

Von B. Brčić (Laibach [Lubiana], Italien).

(Eingegangen am 13. Oktober 1941)

Die Farbstoffe der Chromgelbgruppe haben gleich nach ihrer Entdeckung durch Vauquelin das Interesse der Fachleute auf sich gezogen. Viele der zur technischen Gewinnung des Bleichromates vorgeschlagenen Methoden wurden wieder fallen gelassen und sind in Vergessenheit geraten. So war es auch mit den Versuchen, von unlöslichen Bleiverbindungen auszugehen. Die ersten Angaben solcher Art reichen in das Jahr 1825 beziehungsweise 1875 zurück[1]). Doch hat erst im Jahre 1927 L. Bock[2]) die Frage neuerlich aufgegriffen und unter den verschiedenen Darstellungsmethoden des Chromgelb auch jene aus gequollenem Bleioxyd angeführt. Bei näherer Durchsicht der Literatur gewinnt man die Erkenntnis, daß der Verlauf der Chromgelbbildung aus festen Bleiverbindungen ein kompliziertes kolloidchemisches Problem darstellt, welches nur bei genauester Kenntnis der Zustandsform des verwendeten Bleioxydes und der Arbeitsweise beherrscht werden kann. Während zum Beispiel Rosenfeld[3]) von basischen und normalen Chromaten spricht, denkt Bock in erster Linie an Sulfochromate. Letzterer arbeitet mit einem PbO, welches durch Einwirkung von Essigsäure gequollen wurde, ersterer mischte in der Reibschale das PbO mit einer Bichromatlösung.

[1]) W. Lambrecht, Farben-Chemiker **8**, 189 (1937).

[2]) L. Bock, Herstellung von Buntfarben (Halle a. S. 1927).

[3]) M. Rosenfeld, J. prakt. Chem. **15**, 239 (1877).

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch gemacht, die Arbeitsbedingungen der Reaktion: festes PbO + gelöstes CrO_3 so auszugestalten, daß in möglichst kurzer Zeit eine optimale Ausbeute an Chromgelb erzielt und der Verlauf der Reaktion sicher beherrscht werden konnte.

Es wurden im ganzen 4 Chromgelbformen studiert, und zwar:

1. $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$,
2. $2\,PbCrO_4 \cdot PbSO_4$,
3. $PbCrO_4$ und
4. $PbCrO_4 \cdot PbO$.

Die Reaktionen laufen nach den Gleichungen

$$4\,PbO + K_2Cr_2O_7 + 2\,H_2SO_4 = 2\,PbCrO_4 + 2\,PbSO_4 + H_2O + 2\,KOH \quad (1)$$

$$3\,PbO + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = 2\,PbCrO_4 + PbSO_4 + 2\,KOH \quad (2)$$

$$2\,PbO + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2\,PbCrO_4 + 2\,KOH \quad (3)$$

$$4\,PbO + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2\,PbCrO_4 + 2\,PbO + 2\,KOH \quad (4)$$

Wie ersichtlich, entsteht hierbei Kaliumhydroxyd; zu seiner Neutralisation muß eine berechnete Menge Säure gleichzeitig mit dem Bichromat zugesetzt wurden. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist von der Natur der Säure weitgehend abhängig; in Gegenwart der Essigsäure ist sie am geringsten.

Im allgemeinen rührten wir eine gegebene Menge von PbO in der Reibschale mit Wasser, setzten eine Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder eine Lösung von CrO_3 in Wasser bekannten Gehaltes zu, mischten eine bestimmte Zeit und verfolgten analytisch den Gehalt der über dem Niederschlag stehenden klaren Flüssigkeit an Chromat- und Sulfation. Ersteres muß bei vollendeter Reaktion aus der Lösung verschwunden sein. In vielen Versuchen wurde auch der Verlauf der Chromgelbbildung durch fortlaufende Titration des Chromations kontrolliert.

Nach beendeter Reaktion wurde die Flüssigkeit abfiltriert, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und für die farbtechnischen Versuche aufbewahrt. Am raschesten verlaufen die Reaktionen 4. und 1., etwas langsamer die Reaktion 2., am schwersten aber die Reaktion 3. Da eben letztere das neutrale Chromat liefert, dessen Bildung auch in der Praxis immer Schwierigkeiten bereitet, haben wir uns mit seiner Bildung eingehender beschäftigt.

Es dienten uns 2 verschiedene Präparate von Bleioxyd, nämlich Bleioxyd Kahlbaum puriss. pro analysi mit Garantieschein und Tegoglätte der Firma Golschmidt A. G. Essen. Diese beiden Präparate, welche beide in trockenem Zustande im Handel vorhanden sind, sind auf verschiedenen Wegen erhalten worden und unterscheiden sich voneinander besonders durch die Feinheit des Pulvers. Die Tegoglätte ist unvergleichlich feinpulveriger.

Die beiden Handelspräparate wurden entweder trocken oder nach vorheriger Wässerung in Reaktion gebracht, sie wurden in gut ausgedämpften weithalsigen Jenaer Kolben bei 37° ausgeführt. Je 1 Liter der Mischung wurde mechanisch gerührt. Bei einer Gruppe von Versuchen verwendeten wir die gewöhnlichen Flügelrührer, bei einer anderen birnenförmige Rührer, welche letzteren eine geringere Menge Luft in die bewegte Flüssigkeit bringen. Trotz dieses Vorteiles ließen wir von ihnen ab, da ihre turbinierende Wirkung bei der verfügbaren Tourenzahl (850/Min.) nicht energisch genug war.

Beide PbO-Präparate erleiden beim trockenen Mahlen eine Veränderung. Das Präparat von Kahlbaum enthält neben feinem Pulver auch kleine Körnchen. Beim trockenen Mahlen geht die Farbe beider Produkte von gelb gegen fleischfarbig. Im Kahlbaum-Präparat findet man direkt nach dem Zertrümmern der größeren Körnchen rote Teilchen. Bei diesem Präparate wird durch das Mahlen anfänglich die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert; sie erreicht ein Maximum zu dem Zeitpunkt, in welchem alle größeren Körnchen zerkleinert sind, die Farbe des gemahlenen Produktes aber von der Ausgangssubstanz noch nicht sehr verschieden ist. Bei weiterem Mahlen geht die Farbe immer mehr ins Rötliche, die Reaktivität aber nimmt eher ab.

Beim Goldschmidt-Präparat hat das Mahlen einen deutlich ungünstigen Einfluß. Die Farbe ändert sich während des Mahlens deutlich von Gelb in Fleischfarbe, und die Geschwindigkeit der Umsetzung nimmt sehr stark ab.

Man kann sich mikroskopisch leicht überzeugen, daß die beiden Präparate sehr verschieden große Teilchen enthalten. Wir zählten im Mikroskop Teilchen bestimmter Größe aus und trugen die Werte in einem Koordinatensystem in Prozenten der Gesamtmenge auf. Es resultierten Diagramme, welche in Fig. 1—4 gezeichnet sind. Man sieht, daß beim Goldschmidt-Präparat (Fig. 2) während des Mahlens eine Vergrößerung der Teilchen einsetzt, während beim Kahlbaum-Präparat (Fig. 1) — wie zu erwarten — die Feinheit des Pulvers bis zu einer gewissen Grenze zunimmt.

Beim Vergleich der Teilchengrößen der beiden Präparate und ihrer Reaktivitäten sieht man, daß das Goldschmidt-Präparat, wenn es auch nach dem Mahlen ein noch viel feineres Pulver darstellt

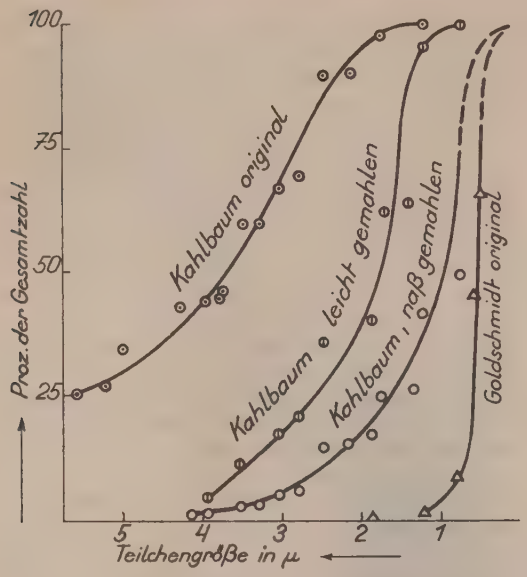


Fig. 1. Teilchengröße verschieden behandelten Kahlbaum-Präparats.

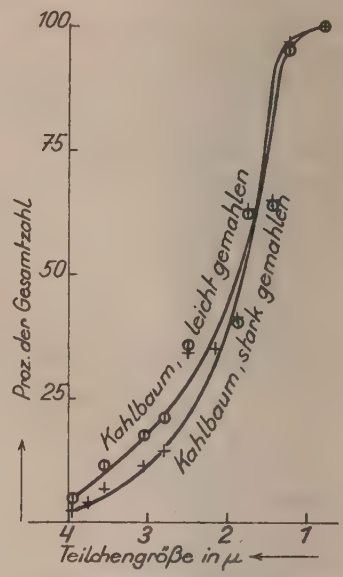


Fig. 3. Einfluß des Mahlens auf die Teilchengröße (Kahlbaum).

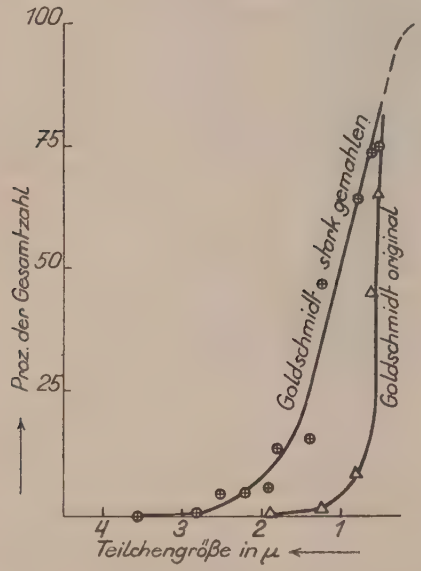


Fig. 2. Teilchengröße verschieden behandelten Goldschmidt-Präparats.

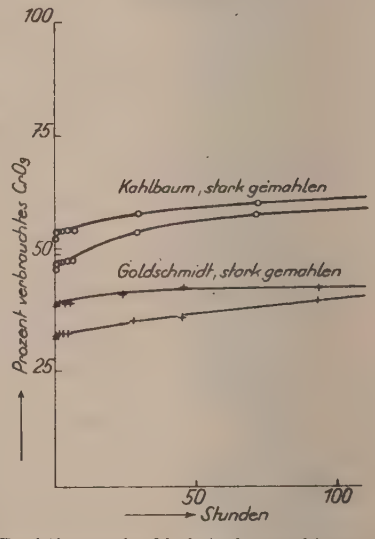


Fig. 4. Reaktionsverlauf bei stark gemahlenem Kahlbaum- und Goldschmidt-Präparat (2 Parallelversuche).

als das Kahlbaum-Präparat, doch in seiner Reaktivität außerordentlich stark hinter dem leicht gemahlenen Kahlbaum-Präparat zurücksteht. Es ist demnach neben der Teilchengröße noch ein anderer Faktor für den Reaktionsverlauf maßgebend. Wir nehmen an, daß es möglicherweise der Übergang der gelben Oxydform in die rote, stabilere Form ist.

Bock führt in seinem Buche an, daß es empfehlenswert ist, das Bleioxyd zuerst mit Essigsäure in einen „gequollenen" Zustand zu bringen. Im Zusammenhange mit der Frage des Hydratationszustandes des verwendeten Bleioxydes ließen wir unsere beiden PbO-Präparate in einigen Versuchsreihen einige Zeit unter Wasser stehen, brachten hierauf die Oxydsuspension in das

Reaktionsgefäß und setzten dann langsam die Chromtrioxydlösung zu. Beim Goldschmidt-Oxyd (Fig. 5) hat die Wässerung schon nach eini-

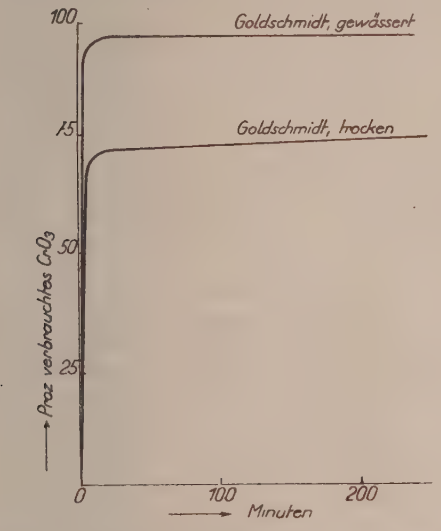


Fig. 5a. Einfluß des Wassers auf den Reaktionsverlauf beim Goldschmidt-Oxyd.

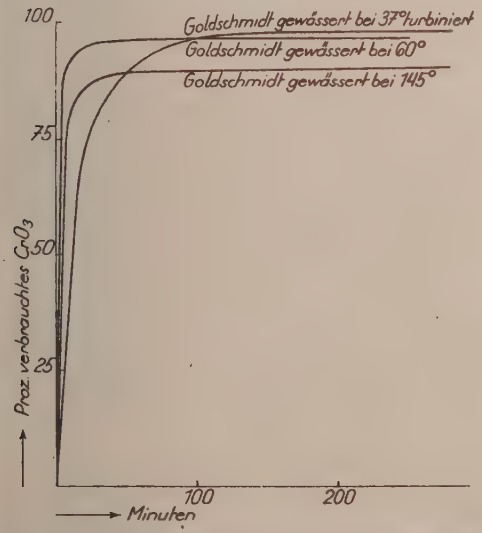


Fig. 5b. Einfluß des Wassers auf den Reaktionsverlauf beim Goldschmidt-Oxyd.

gen Tagen einen ausgesprochen fördernden Einfluß; das Kahlbaum-Präparat wird im Gegensatz hierzu anfangs scheinbar etwas träger, erst nach längerem Lagern in Wasser (z. B. nach 1 Monat) steigt auch in diesem Falle die Reaktivität (Fig. 6).

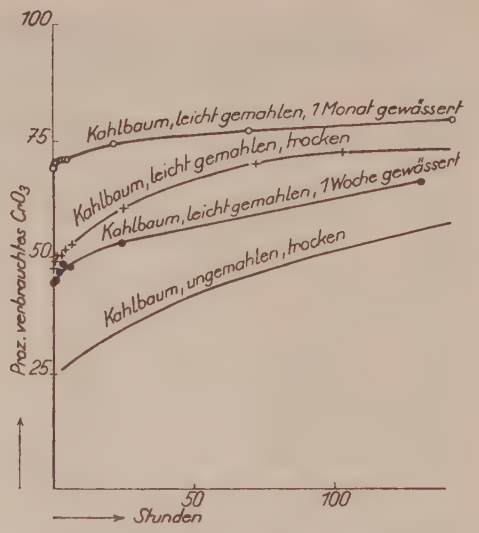


Fig. 6a. Einfluß des Wassers auf den Reaktionsverlauf beim Kahlbaum-Oxyd.

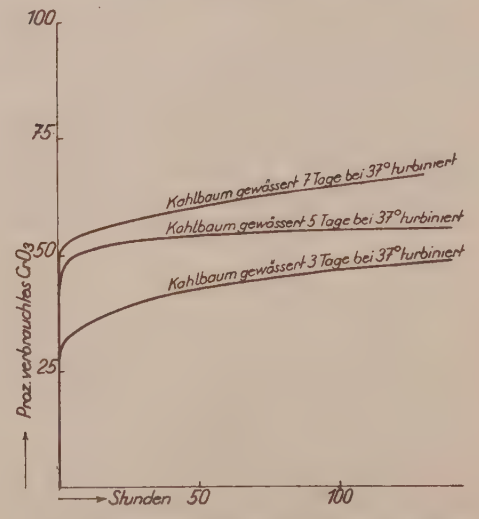


Fig. 6b. Einfluß des Wassers auf den Reaktionsverlauf beim Kahlbaum-Oxyd.

Mit der Tegoglätte studierten wir auch den Einfluß von heißem Wasser. Es wurde hierzu die Glätte mit Wasser in einem vergoldeten Gefäße und in Ätheratmosphäre 15 Minuten auf 60 oder auf 145° C erhitzt und dann nach dem Abkühlen in gewohnter Weise weiter verarbeitet. Das Erhitzen mit Wasser war ohne Einfluß geblieben (Fig. 5).

Beim Kahlbaum-Präparat verläuft die Chromgelbbildung viel rascher, wenn man das PbO

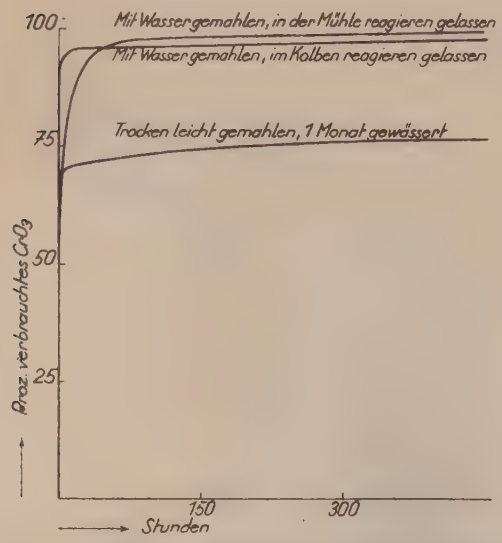


Fig. 7. Reaktionsverlauf von Kahlbaum-Oxyd in der Mühle gemahlen.

zuerst mit Wasser einige Tage mahlt (wir arbeiteten in einer Porzellankugelmühle) und dann die Chromtrioxydlösung einwirken läßt.

Das mit Wasser gemahlene Kahlbaum'sche Präparat erfährt beim Stehen mit Wasser eine mikroskpisch leicht zu verfolgende Vergrößerung der Teilchen. Im Diagramm der Fig. 8 ist eine Verteilungskurve der gealterten PbO-Suspension

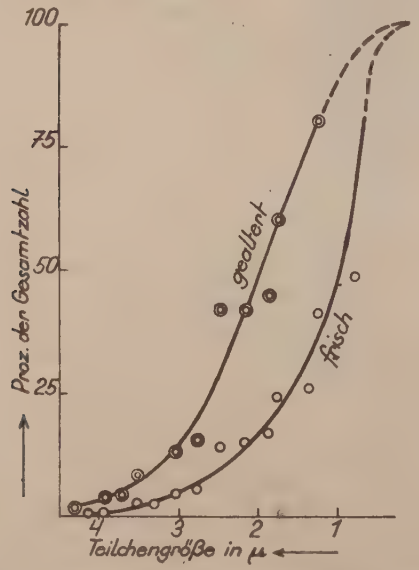


Fig. 8. Wachsen der Teilchengröße beim Stehen.

angeführt. Diese Ballung hat jedoch auf die Reaktionsgeschwindigkeit keinen Einfluß.

Wollte man daher von PbO ausgehend Chromgelb erzeugen, so hätte man am besten folgendermaßen zu verfahren. Das Bleioxyd wird zuerst naß gemahlen, hierauf unter Wasser unter Zutritt der Luftkohlensäure liegen gelassen und dann mit einer Lösung von Chromtrioxyd oder Bichromat-Salpetersäure in Bottichen umgesetzt. Will man das Sulfochromat bekommen, ersetzt man die Salpetersäure durch Schwefelsäure. Das Arbeiten in der Mühle ist nicht empfehlenswert, da das Produkt keine so schöne Farbe besitzt als beim Arbeiten mit einem guten Rührer.

Die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Pigmente sind untereinander ungleich. Die Hauptunterschiede liegen im Farbton und in der Ergiebigkeit. Vollkommen befriedigend sind nur die Produkte, welche aus der Tegoglätte, welche unter Wasser gestanden war, und aus dem Kahlbaum-Präparat, welches naß gemahlen war und dann unter Wasser gestanden hat. Einige nähere Daten seien hier mitgeteilt.

Die Wässerung der Tegoglätte dauerte bei den einzelnen Versuchen 1—3 Wochen, versuchsweise auch 1—2 Jahre, ohne wesentliche Unterschiede im Enderfolg. Die Ausbeute an CrO_3 betrug ungefähr 98 Proz. Der noch nasse Chromgelbniederschlag ist voluminös, leicht beweglich und sehr schön einheitlich. Nach dem Waschen und Trocknen zeigen diese Chromgelbpigmente praktisch die gleiche Nuance wie der auf dem gewohnten Wege aus Bleiazetat erhaltene Farbstoff. Das gleiche gilt für die Ausgiebigkeit nach dem Mischen mit der 10fachen Menge Zinkweiß. Völlig gleich sind die Präparate, welche aus den bei höheren Temperaturen gewässerten Bleioxyden erhalten wurden.

Dem aus Bleiazetat erhaltenen Chromgelb sehr ähnlich sind auch die Präparate, welche wir aus trockener Tegoglätte erhielten, wenn wir sie nur vor dem Zusatz des Chromtrioxydes 72 Stunden mit Wasser turbinierten.

Einen etwas weniger schönen Farbton haben die Pigmente aus trockener Tegoglätte, bei welchen also das PbO unmittelbar mit der CrO_3-Lösung in Berührung kam. Diese Präparate sind auch nicht mehr so schön homogen.

Die Niederschläge, welche aus egalisiertem PbO Kahlbaum dargestellt wurden, lassen bereits in nassem Zustande eine gewisse Inhomogenität erkennen; sie enthalten schwere orangefarbige Teilchen. Mit Leinöl angerührt findet man eine Nuance, welche hinter dem normalen Chromgelb zurückbleibt, ebenso ist die Mischung mit

Zinkweiß etwas weniger ausgiebig. Die Ausbeute erreicht innerhalb 9—15 Tagen nur 77 Proz. des CrO_3. Hat man das egalisierte Kahlbaum PbO einen Monat unter Wasser gehalten, steigt die Ausbeute auf 82 Proz., der Niederschlag ist auch in diesem Falle wenig homogen, die Nuance ist etwas feuriger.

Etwas dunkler als das Standardchromat ist das Präparat aus naßgemahlenem Kahlbaum-Präparat, welches nach dem Mahlen 3 Monate in Wasser gelegen hatte. Nach Zusatz von ZnO gleicht sich aber dieses Pigment dem Standardfarbstoff fast völlig an. Sehr gut ist hier die Ausbeute (97 Proz.).

Es wurde schon erwähnt, daß das vorher naß gemahlene Kahlbaum'sche Oxyd unvergleichlich rascher reagiert als das trocken leicht gemahlene. Wenn auch die Chromatsynthese in der Mühle durchgeführt wird, ist die Reaktion in 1—2 Tagen fertig. Ausbeute 99 Proz.

Eine schmutzige Orangefarbe haben schließlich die Niederschläge aus dem egalisierten Kahlbaum-Bleioxyd, welches nach dem Egalisieren mit oder ohne Essigsäurezusatz 72 Stunden mit Wasser gemischt worden waren.

Experimenteller Teil.

1. Einfluß des Aufquellens mit Hilfe der Essigsäure.

Die ersten Versuche knüpfen an die Beobachtungen von Bock an. Dieser Autor benutzte für das Aufquellen des 60proz. PbO (ca. 10 m) Essigsäure und nahm davon 10 Proz. des Gewichtes von Bleioxyd. Wir versuchten mit der kleinstmöglichen Menge Essigsäure auszukommen und suchten zunächst jene Grenze der „Quell"säure auf, welche wirkungsvoll genug ist, um die dem „Aufquellen" folgende Umsetzung mit dem Bichromat innerhalb 10 Minuten zu ermöglichen.

Hierzu wurden 20 g analytisch genau gewogenes PbO p. p. Merck in einer nicht glasierten Reibschale mit 5 ccm Wasser gerührt und in Portionen von etwa 0,1 ccm 10 m Essigsäure zugesetzt. Die Gesamtmenge der Säure ergab sich aus der zum Ziel gesetzten Reaktionszeit von maximal 10 Minuten. Das Bleioxyd gibt hierbei einen Brei, welcher allmählich fest wird, so daß eine weitere Wasserzugabe notwendig ist. In etwa $^1/_2$ Stunde resultiert ein konsistenter Schaum. Dieser wurde quantitativ in ein 1 Liter fassendes Becherglas mit rundem Boden gespült. Es wurde die aus den Gleichungen auf S. 83 folgende Menge an Bichromat, Schwefelsäure und Essigsäure auf einmal zugesetzt, gut gemischt und nach 10 Minuten die Farbe und die Reaktion der über dem Bleichromat stehenden Flüssigkeit beobachtet. Wir sahen die Reaktion als beendet an, wenn diese Flüssigkeit farblos und gegen Lakmus neutral war. Es sei bemerkt, daß die Menge der Schwefelsäure nur so groß war, als in die Reaktion selbst einging, während das entstehende KOH durch die zum Aufquellen verwendete und später zugesetzte Essigsäure neutralisiert werden sollte. Hieraus ergaben sich folgende Ansätze:

Reaktion I. Bildung des $PbSO_4 \cdot PbCrO_4$.
20 g PbO, 2,56 ccm 10 m Essigsäure als Quellsäure, 224 ccm 0,1 m $K_2Cr_2O_7$, 44,8 ccm 1 m H_2SO_4 und 9,6 ccm 2 m $H_4C_2O_2$.

Reaktion II. Bildung von $2PbCrO_4 \cdot PbSO_4$.
20 g PbO, 3,58 ccm 10 m Essigsäure als Quellsäure, 298,6 ccm 0,1 m $K_2Cr_2O_7$, 11,2 ccm 1 m H_2SO_4 und 11,96 ccm 2 m $H_4C_2O_2$.

Reaktion III. Bildung von $PbCrO_4$.
Diese Reaktion verlief nicht gut. Am besten war sie beim Mischen von 20 g PbO, 3,58 ccm 10 m Essigsäure als Quellsäure, 448 ccm 0,1 m $K_2Cr_2O_7$ und 26,9 ccm 2 m $H_4C_2O_2$.

Reaktion IV. Bildung von $PbCrO_4 \cdot PbO$.
20 g PbO, 2,56 ccm Quellessigsäure 10 m, 224 ccm 0,1 m $K_2Cr_2O_7$ und 9,6 ccm 2 m $H_4C_2O_2$.

Unser Bestreben, die Reaktion mit dem Bichromat bereits innerhalb 10 Minuten zu Ende zu führen, führt also zu größeren Mengen der Quellessigsäure als Bock angibt. Es wurde nun bei fortschreitender Verringerung der Quell- und Erhöhung der Neutralisationssäure die Reaktionszeit mit dem Bichromat verfolgt. Es ergab sich, daß die Umsetzungen I., II. und IV. auch ohne Wirkung einer Quellsäure zu Ende gehen, wenn auch viel langsamer. Wurde das Bleioxyd durch intensives Mischen mit Wasser in der Reibschale gut angefeuchtet und dann das Reaktionsgemisch zugesetzt, so war die Reaktion I. und IV. innerhalb 40 Stunden, die Reaktion II. innerhalb 50 Stunden beendet, während die Reaktion III. auch hier Schwierigkeiten bereitete.

Der Ansatz für die Reaktion I. war zum Beispiel folgender:

20 g PbO, 224 ccm 0,1 m $K_2Cr_2O_7$, 44,8 ccm 1 m H_2SO_4 und 22,4 ccm 2 m $H_4C_2O_2$.

Analog wurde in den anderen Mischungen die Quellsäure durch die äquivalente Menge 2 m Essigsäure ersetzt.

2. Einfluß der Reaktion der Mischung.

Bei allen bisher angeführten Ansätzen entsteht neben dem Bleichromat Kaliumazetat, das Reaktionsgemisch wird also schwach alkalisch. Wir

ersetzten in der einen Serie die gesamte für die Neutralisation des entstehenden Alkalis notwendige Essigsäuremenge durch Schwefelsäure oder Salpetersäure. Der Erfolg war überraschend. Die Reaktionsgeschwindigkeit stieg bei allen Reaktionstypen sehr stark an, so daß auch die sonst schwer laufende Bildung des neutralen Chromates beherrscht wurde.

Bei näherer Prüfung der über dem Bleichromat stehenden Flüssigkeit fanden wir, daß in ihr eine kleine Menge Sulfation vorhanden ist. Trotzdem also nur so viel Schwefelsäure angewendet wurde, als dem gebildeten Bleisulfat entspricht, scheint doch durch Nebenreaktionen eine bestimmte Menge Sulfat als Alkalisulfat in Lösung gegangen zu sein.

Um diesen Komplikationen auszuweichen, arbeiteten wir in allen folgenden Reaktionsserien mit einer Lösung von Chromtrioxyd.

3. Stehen des Bleioxydes unter Wasser.

Bleioxyd purissimum pro analysi mit Garantieschein der Firma Kahlbaum wurde in einer Reibschale naß gemahlen, durch ein DIN-Sieb mit 16900 Maschen je Quadratzentimeter naß gesiebt, der Rückstand wieder gemahlen, bis alles Oxyd durch dieses Sieb gegangen war. Durch das nasse Mahlen und Sieben sammeln sich unbequeme Wassermengen neben dem Oxyd, weshalb wir die Suspension durch Papier filtrierten. Der nasse Brei wurde in einer Flasche mit Glasverschluß aufbewahrt, das Filtrat, welches 0,037 g PbO im Liter enthielt, diente an Stelle des destillierten Wassers zum Verdünnen des Ansatzes. Die CrO_3-Lösung enthielt 100 g Oxyd im Liter, ihr Titer wurde jodometrisch mit $Na_2S_2O_3$, welches nach Zulkowsky eingestellt war, bestimmt.

Für jeden Versuch wurden 4 Bechergläser mit rundem Boden mit je 10 g des gemahlenen nassen Bleioxydes und 4,4803 g CrO_3 in 1000 ccm Wasser beschickt, mit einem J-förmigen Rührer bei 210 Touren je Minute im Thermostaten bei 37° gemischt. Nach bestimmten Zeitintervallen wurde der Inhalt eines Bechers analysiert (Titration des CrO_3). Drei innerhalb von 4 Monaten ausgeführte Versuche zeigten, daß die Umsetzung mit dem CrO_3 um so rascher verläuft, je länger das Bleioxyd mit Wasser in Berührung war (Fig. 9)[4]).

[4]) Während unsere Versuche über den Einfluß des Dispersitätsgrades und der Wässerung im Gange waren, wurde das Patent DRP. 501406 der Firma Goldschmidt A.G. in Essen veröffentlicht, welches die gleiche Frage behandelt. Wir kommen gelegentlich auf die verschiedenen Patente noch zurück. Hier sei nur bemerkt, daß ein Teil unserer Versuche eben mit der Tegoglätte ausgeführt wurde, mit welcher die Firma arbeitete.

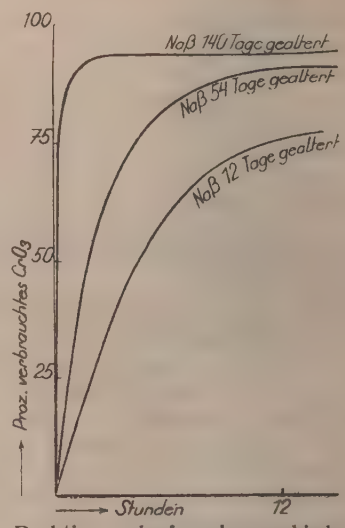


Fig. 9. Reaktionsverlauf nach verschieden langem Stehen unter Wasser.

4. Vergleich der Reaktivität von trockenem und nassem Bleioxyd.

In einem 1000 ccm Kolben mit weitem Halse wurde das Reaktionsgemisch mit einem 4-flügeligen Propeller (Durchmesser 44 mm), dessen Flügel je zwei 1 mm weite Öffnungen besaß, mit einer Tourenzahl von 750 Umdrehungen je Minute bei 37° gemischt. Alle Glasteile waren gut ausgedämpft. Unter Turbinieren wurde entweder 10 g trockene Tegoglätte in das vorbereitete Wasser innerhalb 30—90 Sek. eingebracht oder 10 g Tegoglätte enthaltende Suspension eingegossen. Diese wurde in ausgedämpften paraffinierten und mit einem Paraffinpfropfen verschlossenen Eprouvetten bereit gehalten. Beim Stehen in Berührung mit Wasser ändert sich das Verhalten dieses Bleioxydes. Anfangs bildet es ein rasch absetzendes Pulver, welches lehmartige Sedimente bildet, nach einigen Tagen wird das Sediment voluminös und leicht beweglich. Zu der in den Kolben gebrachten Oxydsuspension wurde innerhalb 5 Minuten eine Lösung von 4,4803 g CrO_3 in 44,8 ccm Wasser zugegossen und das Volumen des Reaktionsgemisches auf 1000 ccm gebracht.

Von Zeit zu Zeit wurde nach Abstellen des Rührers 25 ccm der klaren Flüssigkeit abgehebert, diese filtriert und auf den Gehalt von CrO_3 geprüft; dann wurden 25 ccm CrO_3-Lösung zugesetzt, die so viel CrO_3 enthielten, daß durch das Abhebern der Proben kein Verlust an Chromsäure eintrat, welcher auf die Geschwindigkeit der Reaktion von Einfluß sein konnte. Zwischen dem Abheben der Proben verstrichen durchschnittlich

je 4 Stunden. Das gewässerte Bleioxyd reagiert wesentlich rascher als das trocken eingebrachte (Fig. 5a, b).

Das gleiche Resultat erhielten wir auch mit dem Bleioxyd Kahlbaum. Dieses wurde zuerst trocken gemahlen (Fig. 6a, b).

Fig. 5b gibt einen Vergleich der Reaktivität der Tegoglätte, wenn sie entweder 2 Tage bei 37° mit Wasser turbiniert wurde oder 15 Minuten auf 60 oder 145° erhitzt worden war. Verwendet wurden je 10 g Glätte. Beim Erhitzen wurde die Luft aus dem Autoklaven durch Äther verdrängt. Der Reaktionskolben war bei dieser Serie während des zweitägigen Turbinierens mit einem Quecksilberventil verschlossen, so daß keine Luftkohlensäure durch das Turbinieren der Flüssigkeit zugeführt wurde. Ein besonderer Einfluß dieser Vorbehandlung zeigte sich nicht.

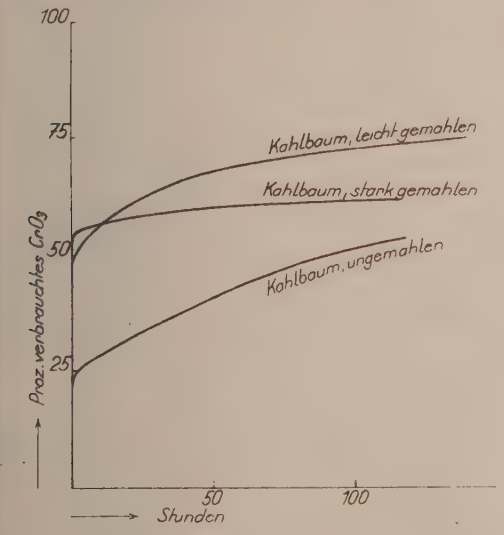


Fig. 10. Verhalten verschieden gemahlenen Kahlbaum-Oxyds.

5. Einfluß des Mahlens.

a) Naß.

Je 10 g Bleioxyd Kahlbaum wurden mit 1 Ltr. 0,002 m Essigsäure in einer Porzellankugelmühle mit Stahlkugeln S K F 5/32 im Anschluß an die Angaben von A. H. Andreasen und Sören Berg[5]) bei Zimmertemperatur 96 Stdn. gemahlen. Dann wurde entweder in die Mühle die notwendige Menge CrO_3-Lösung eingebracht und das Mahlen fortgesetzt, oder es wurde der Trommelinhalt in den auch sonst gebrauchten Reaktionskolben gebracht und in üblicher Weise mit dem CrO_3 reagieren gelassen. Aus Fig. 7 ist zu ersehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit faktisch bei dem in der Mühle gemahlenen Produkte viel größer ist als sonst.

[5]) A. H. Andreasen und Sören Berg, Kolloid-Z. 82, 37 (1938).

b) Trocken.

Beim trockenen Reiben in der Reibschale ändert sich allmählich das Aussehen des Bleioxydes. Es scheint der energetische Zustand auch zu wechseln, da sich hierbei, wie Fig. 4 und 10 zeigen, die Reaktionsgeschwindigkeit, unabhängig von der Dispersität des angewendeten Oxyds, stark ändert.

Zusammenfassung.

1. Es wurde versucht, die Bedingungen festzulegen, unter welchen man aus festem Bleioxyd ein so gutes Chromgelb erhalten kann wie aus dem gewöhnlich gebrauchten Bleiazetat.

2. Die Bildung von Sulfochromaten und von basischem Chromat verläuft ohne besondere Schwierigkeiten, wenn man nur für gutes Mischen sorgt.

3. Für die Synthese des neutralen Chromates mußten jedoch besondere Versuchsbedingungen ermittelt werden. Verwendet wurden die Präparate: Tegoglätte der Firma Goldschmidt Essen und das Bleioxyd Kahlbaum mit Garantieschein.

4. Das der eigentlichen Reaktion vorausgehende Wässern des Bleioxydes ist für den Verlauf der Reaktion von sehr günstigem Einfluß. Der Effekt ist beim Goldschmidt-Präparat schon in einigen Tagen sichtbar, beim gemahlenen Kahlbaum-Präparat bedarf es einer fast 30tägigen Wasserwirkung.

5. Mahlen in der Reibschale unter starkem Druck des Pistills vermindert die Reaktivität. Hierher gehört jedoch nicht jenes leichte Mahlen, bei welchem man nur die Zertrümmerung der größeren Partikeln erreicht.

6. Nasses Mahlen verursacht beim Kahlbaum-Präparat eine Verfeinerung der Dispersität und steigert die Reaktivität. Beim Stehen unter Wasser kommt es zu einer Ballung, ohne daß jedoch die Reaktivität abnehmen würde.

7. Die beste Arbeitsweise ist die, bei welcher man das Bleioxyd in Gegenwart eines Peptisators naß mahlt, einige Zeit unter Wasser stehen läßt und dann unter Turbinieren die CrO_3-Lösung zusetzt.

Aus den Forschungslaboratorien Prof. Dr. K. Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Über die zweckmäßigste Art der Darstellung der Viskosität, insbesondere derjenigen der Kolloide.

Von W. Philippoff (Berlin-Dahlem). (Eingegangen am 16. Dezember 1941)

Die Messung der Viskosität, insbesondere derjenigen von kolloiden Lösungen, zur Charakterisierung des gelösten Stoffes hat in den letzten Jahren einen sehr großen Aufschwung genommen. Trotz der weitgehenden Übereinstimmung der Vorstellungen über die zur Charakterisierung am zweckmäßigsten zu verwendenden viskosimetrischen Größe, ist bisher noch keine allgemeingültige Vereinbarung über die Bezeichnung und Benennung dieser Größe getroffen worden. In der Tabelle I sind die bisher in der Literatur vorhandenen Vorschläge zusammengestellt.

Durch diese Veröffentlichung soll der Versuch gemacht werden, auf Grund eines Meinungsaustausches eine Vereinbarung über die zweckmäßigste Darstellung und Bezeichnung der viskosimetrischen Kenngröße herbeizuführen. Der Verfasser ist für diesbezügliche Anregungen dankbar und schlägt vor, sie ihm zu einer zusammenfassenden Bearbeitung zuzustellen, worüber er

Tabelle I. Bisherige Bezeichnungen und Benennungen für K.

Bezeichnung	Konzentration	Benennung	Autor
—	φ	—	Hydrodyn. Theorie
ν	φ	—	Peterlin, Stuart[1])
Λ	φ	—	Burgers[2])
$[\eta]$	Vol.-Proz.	Intrinsic Viscosity, Eigenzähigkeit	Kraemer[3])
$[\eta]$	Vol.-Proz.	Grundviskosität	Matthes[3a])
Z_η	Vol.-Proz.	Viskositätszahl	Schulz, Blaschke[4])
$0{,}025\ V_0$	Vol.-Proz.	V_0 = Voluminosität	Bredée, de Booys[5])
$0{,}025\ k$	Vol.-Proz.	a viscosity coefficient	Daniel, Cohn[6])
$a \cdot \varphi$	Vol.-Proz.	Charakteristische Konstante	Sakurada[7])
$2{,}3026 \cdot k_0$	Vol.-Proz.	Viscosité spécifique	Duclaux, Dobry[8])
$2{,}3026 \cdot K$	Vol.-Proz.	Spezifische Viskositätskonstante	Berl, Klaye[9])
η_{sp}/c	Vol.-Proz.	Reduzierte Viskosität	Kratky, Saito[10])
$d\eta_{rel}/c$	Vol.-Proz.	—	Polson[11])
$\lim_{c=0} (\eta_{sp}/c)$	Vol.-Proz.	Grenzviskosität	Meyer[12])
η/c	g/Liter	Charakteristischer Viskositätswert	Signer, Liechti[13])
η_{sp}/c	g/Liter	—	Kern[14])
$10/M_g\ (\eta_{sp}/c)$	gm-Liter	—	Staudinger[15])
$10/M_g\ (\eta_{sp}/c)$ $c \to 0$ $D \to 0$	gm/Liter	—	Staudinger, Sorkin[16])
$[\eta]_g$	Gew.-Proz.	Charakteristische Viskositätskonstante	Heß, Philippoff[17])

[1]) A. Peterlin und H. A. Stuart, Z. Physik **111**, 232 (1932).

[2]) J. Burgers, Second Report on Viscosity and Plasticity (Amsterdam 1938).

[3]) E. O. Kraemer und W. D. Lansing, J. physic. Chem. **39**, 156 (1935); E. O. Kraemer, Ind. Engng. Chem. **30**, 1200 (1938); Die Ultrazentrifuge von The Svedberg und K. O. Pedersen (Dresden und Leipzig 1940), Teil IVB.

[3a]) A. Matthes, Angew. Chem. **54**, 517 (1941).

[4]) G. V. Schulz und F. Blaschke, J. prakt. Chem. **158**, 130 (1941).

[5]) H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31, 43 (1937).

[6]) J. Daniel und E. J. Cohn, J. Amer. chem. Soc. **58**, 415 (1936).

[7]) J. Sakurada, Kolloid-Z. **82**, 345 (1937).

[8]) A. Dobry und J. Duclaux, C. R. Acad. Sci. Paris **197**, 1318 (1933).

[9]) E. Berl und R. Klaye, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **2**, 381 (1907).

[10]) O. Kratky und G. Saito, Cellulosechemie **16**, 85 (1935).

[11]) A. Polson, Kolloid-Z. **88**, 51 (1940).

[12]) K. H. Meyer und E. Wolf, Kolloid-Z. **89**, 194 (1939); Hochpolymere Chemie Bd. II (Leipzig 1940), 23.

[13]) R. Signer und E. Liechti, Helv. chim. Acta **21**, 530 (1938).

[14]) W. Kern in R. Houwink, Physik und Chemie der Kunststoffe, Teil I (Leipzig 1939).

[15]) H. Staudinger, Hochpolymere organische Verbindungen (Berlin 1932).

[16]) H. Staudinger und M. Sorkin, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1993 (1937).

[17]) K. Heß und W. Philippoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 639 (1937).

nach Vereinbarung das Ergebnis in dieser Zeitschrift berichten würde.

In den letzten Jahren sind sowohl von wissenschaftlicher als auch von technischer Seite zahlreiche Vorschläge in dieser Richtung gemacht worden, ohne daß bisher diese Anregungen außer von dem Autor selbst benutzt wurden. Die Wichtigkeit einer solchen Regelung liegt auf der Hand, und es wäre sehr zu begrüßen, wenn sie mühelos und in kurzer Zeit erreicht werden könnte.

In folgenden 7 Punkten sind die wissenschaftlichen Grundlagen der vorgeschlagenen Regelung zusammenfassend dargelegt.

1. Über die Dimension der Viskosität η, richtiger „Viskositätskoeffizient", der normalen homogenen Flüssigkeiten besteht zur Zeit eine wissenschaftlich vollkommen einwandfreie Definition in Gestalt des Poise P bzw. Stok St. Die technisch noch gebräuchlichen Angaben, z. B. in °E (Englergrade), sind nach DIN 1342 möglichst zu vermeiden, lassen sich aber auf Grund von Tabellen in P und St leicht umrechnen.

2. Für die Viskosität (Viskositätskoeffizient) von Lösungen einer bestimmten Konzentration c hat sich die theoretisch auf Grund der hydrodynamischen Theorie der Viskosität von Suspensionen abgeleitete „relative Viskosität η_{rel}" eingebürgert (DIN 1342):

$$\eta_{rel} = \eta_{Lösung}/\eta_{Lösungsmittel}.$$

Die zum Teil noch gebräuchliche „spezifische Viskosität η_{sp}" ist keine neue Größe, sondern hängt mit η_{rel} wie folgt zusammen:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1.$$

Sie soll nach DIN 1342 möglichst vermieden werden. Es ist lediglich eine Bequemlichkeitsfrage, ob man z. B. Konzentrations-Viskositätskurven von der Ordinate 0 oder 1 aufträgt.

3. Die Viskosität einer Lösung hängt von der Konzentration des gelösten Stoffes und von seinen Eigenschaften ab. Bekanntlich steigt die Viskosität stärker als proportional der Konzentration an. Bei geringsten Viskositäten η_{rel} besteht ein linearer Zusammenhang zwischen η_{rel} und c:

$$\eta_{rel} = 1 + K' \cdot c.$$

Unter diesen Umständen kann man vom Einfluß der Konzentration auf η_{rel} unabhängig werden, indem man zur Charakterisierung des Stoffes die Konstante K' betrachtet:

$$K' = (d\eta_{rel}/dc)_{c \to 0}.$$

Einen Einfluß der bei den kolloiden Lösungen vorkommenden Strukturviskosität vermeidet man, indem man die höchste, bei geringsten Schubspannungen τ bzw. Geschwindigkeitsgefällen D vorkommende Viskosität $\eta_{rel\,0}$ betrachtet. Dann ist folgende Größe K als Materialkonstante für den gelösten Stoff zweckmäßig:

$$K = (d\eta_{rel}/dc)_{c \to 0;\ D \to 0}.$$

Die hier gebrachten Grundlagen sind jetzt Allgemeingut geworden. Es besteht aber bisher keine Einigung in zwei Punkten:

1) Wie soll man K bezeichnen?
2) Welchen Namen soll K tragen?

4. In der Tabelle I sind die bisher vorgeschlagenen Bezeichnungen und Namen für K zusammengefaßt. Hierzu muß noch gesagt werden, daß die „Eigenviskosität" von Fikentscher, vgl. Cellulosechemie **13**, 58 (1932), in seiner Konzentrationsgleichung verwendet wurde:

$$\underline{\text{Eigenviskosität } k\text{: } K = 2{,}3026\ (k + 75\,k^2).}$$

Der Begriff „Viskositätszahl" ist vor längerer Zeit von Fol, vgl. Kolloid-Z. **12**, 131 (1913), benutzt worden:

$$\text{Viskositätszahl } VZ = \int_0^1 \eta_{rel} \cdot dc.$$

5. Auf Grund der Tabelle I scheint es zweckmäßig, folgende Bezeichnung für K vorzuschlagen (vgl. den Vorschlag von Kraemer):

$$\underline{K = [\eta].}$$

Hierbei würde die Konzentration entsprechend der größeren Zahl der Vorschläge in Vol.-Proz. = g Stoff/100 cm³ Lösung angegeben. Für die manchmal benutzte Angabe der Konzentration in Gew.-Proz. = g Stoff/100 g Lösung wäre dann $[\eta]_g$ anzugeben, wobei die Umrechnung von $[\eta]$ in $[\eta]_g$ über die Dichte ϱ des Lösungsmittels erfolgt:

$$\underline{[\eta]_g = \varrho[\eta].}$$

Die Dimension von $[\eta]$ ist 1/Konzentration = cm³/g, während $[\eta]_g$ dimensionslos ist. Die theoretisch berechnete Größe wird auf Volumanteile φ = Volumen des Stoffes/Volumen der Lösung bezogen und ist mit $[\eta]_\varphi$ zu bezeichnen, (v = spezifisches Volumen des gelösten Stoffes in Lösung).

$$[\eta]_\varphi = 100\,[\eta] \cdot v.$$

6. Als Name für K wäre „spezifische Viskosität" wohl am besten, aber dieses Wort, genau so wie „Viskositätszahl" und „Eigenviskosität" ist für andere Größen in Benutzung. „Grenzviskosität" wird meist für die Grenze, oberhalb welcher die einzelnen Teilchen nicht mehr kinetisch voneinander unabhängig sind, benutzt. Das bisher beste scheint „intrinsic viscosity" zu

sein, es läßt sich aber insbesondere ins Deutsche schwer übersetzen. Am geeignetsten wäre:

$K = [\eta]$ = Viskositätskonstante

bzw. „viscosity constant", „constante de viscosité" zu sein.

Zur Berechnung von K sind viele empirische Formeln brauchbar. Damit keine Verwechslung zwischen der Bezeichnung von K und der speziellen Gültigkeit einer Formel vorkommen kann, würde man also K wie folgt bezeichnen:

Viskositätskonstante $[\eta]$, bestimmt nach ...

7. In dieser Größe hat man eine einwandfreie experimentelle Kenngröße, unabhängig von jeder Theorie, um das Viskositätsverhalten der verschiedensten Stoffe zu charakterisieren. Insbesondere lassen sich die Ergebnisse an Suspensionen, Salzen, Hochpolymeren und Proteinen mit der Theorie und anderen physiko-chemischen Größen direkt vergleichen.

Zusammenfassung.

Es wird vorgeschlagen, die viskosimetrische Kenngröße für den gelösten Stoff $K = (d\eta_{rel}/dc)_{c\to 0}$ als „Viskositätskonstante $[\eta]$, bestimmt nach..." zu bezeichnen. Die Fachkollegen werden aufgefordert, hierzu schriftlich Stellung zu nehmen, um eine allgemeingültige Einigung herbeizuführen.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Dispersoid-chemische und verwandte Gesichtspunkte bei Sinterhartmetallen, I.

Von Franz Skaupy (Berlin-Lichterfelde).

(Eingegangen am 17. November 1941)

Unter Sinterhartmetallen versteht man bekanntlich Werkzeuglegierungen, die aus einem oder mehreren Hartmetallkarbiden, wie Wolframkarbid, Titankarbid, Tantalkarbid, durch Sintern der pulverförmigen, meist zu Formkörpern gepreßten Karbide bei ziemlich hohen Temperaturen erhalten werden, meist unter Zugabe eines die Karbide schon bei niedriger Temperatur, z. B. 1400°, verkittenden Metalles des sogenannten Bindemetalles oder Hilfsmetalles. Letzteres ist meist ein Metall der Eisengruppe, insbesondere Kobalt oder Nickel, wenigstens der Hauptmenge nach, und wird vor dem Pressen und Sintern dem Karbidpulver meist als feines metallisches Pulver in Menge von wenigen Prozenten, meist höchstens 20 Proz., beigemischt. Während die ersten in großem Maßstabe verwendeten Sinterhartmetalle aus Wolframkarbid und Kobalt bestanden, z. B. 92 Proz. Wolframkarbid, 8 Proz. Kobalt, haben sich später für die Bearbeitung langspanender Werkstoffe, insbesondere Stahl, Schneidmetalle eingeführt, bei denen das Wolframkarbid ganz oder zum Teil durch Karbide von Metallen wie Tantal, Niob, Titan, Zirkon, Chrom, Vanadin ersetzt ist. Diese Metalle haben im Gegensatz zu Wolfram und Molybdän das Gemeinsame, und das scheint auch für die Wirksamkeit wesentlich zu sein, daß ihre Oxyde nicht oder nicht leicht durch Reduktionsmittel, insbesondere Wasserstoff, zu Metallen oder zu Karbiden reduziert werden, so daß einmal entstandene oder von der Herstellung her vorhandene Oxydschichten beim Erhitzen, z. B. in Wasserstoff, unverändert bleiben.

Das erste Metall, bei dem eine für die Stahlbearbeitung günstigere Wirkung als bei den nur Wolframkarbid bzw. Molybdänkarbid enthaltenden Legierungen bemerkt wurde, scheint das „Ramet" gewesen zu sein, das aus Tantalkarbid und Nickel gesintert ist. Fast zur gleichen Zeit wurde eine solche Wirkung bei titankarbidhaltigen Metallen mit der Bezeichnung „Titanit", entwickelt vom Metallwerk Plansee, Reutte-Tirol und von den Deutschen Edelstahlwerken in den Handel gebracht, festgestellt. Anfangs bestanden sie aus Titankarbid und Molybdänkarbid mit einem beträchtlichen Prozentsatz an Titankarbid. Sie entstanden wohl dadurch, daß man aus patentrechtlichen Gründen das Wolframkarbid vermeiden wollte. Wahrscheinlich hat auch der niedrige Preis der Rohstoffe für das Titankarbid und die geringe Dichte des letzteren (4,2 gegenüber 15,5 bei Wolframkarbid) eine Rolle gespielt. Auch standen die Erfahrungen nach den Schutzrechten von G. Fuchs und A. Kopietz (DRP. 307764, 1917 und 310041) zur Verfügung, betr. durch Schmelzen hergestellte Karbide des Wolframs und Titans gleichzeitig enthaltende Hartmetalle. Ähnliches gilt von Schutzrechten der Gesellschaft für Wolframindustrie (DRP. 320996 und insbesondere 401600) betr. ein geschmolzenes, Wolfram, Titan und Kohlenstoff enthaltendes Hartmetall, das ist eine Zusammensetzung, die den heute üblichen titankarbidhaltigen Sinterhartmetallen sehr nahe kommt. Die genannten vier Patente werden gern unter der Bezeichnung „Tizit"-Patente zusammengefaßt.

Die günstige Wirkung bei der Stahlbearbeitung ergab sich offenbar lediglich als unerwartetes Resultat. Die so bekannt gewordenen Erfahrungen bei der Stahlbearbeitung führten dazu, daß man bei wolframkarbidhaltigen Sinterhartmetallen (Widia) Titankarbid zusetzte. Ein solcher Zusatz von kleineren Mengen Titankarbid ist übrigens auch bei Sinterhartmetallen nicht unbekannt, siehe amerikanisches Patent 1343976 von Liebmann und Laise, obwohl dort der Zusatz des Titans nicht als Titankarbid, sondern in Form von Titanverbindungen erfolgte, die erst beim Sinterprozeß das im Endprodukt enthaltene Titankarbid lieferten.

Bevor aber auf die Hartmetalle für Stahlbearbeitung und die Zurückführung ihrer Wirkung auf Oberflächenkräfte und Dispersitätsverteilung näher eingegangen wird, sollen Gesichtspunkte dieser Art zuerst für die Hartmetalle, die nur ein Karbid, vorzugsweise Wolframkarbid, neben einem Hilfsmetall oder Bindemetall, meist Kobalt, enthalten, erörtert werden.

Daß die Herstellung von Sinterkörpern für Werkzeuge aus harten Karbiden zur Zeit der Schaffung des Wolframkarbid-Kobalthartmetalles (Widia) nicht neu war, ebensowenig die Verwendung eines leichter als das Karbid schmelzenden Hilfsmetalls zur Erniedrigung der Sintertemperatur und zur Erhöhung der Zähigkeit, wurde an anderer Stelle eingehender besprochen [Metallwirtschaft **20**, 537 (1941)]. Wenn trotzdem das Wolframkarbid-Kobalthartmetall so große Fortschritte gebracht hat, ist dieses ein Zeichen, daß die Anwendung der soeben erwähnten schon früher bekannten Grundsätze allein nicht ausreicht, die Wirkungsweise der heutigen Sinterhartmetalle zu erklären. Obwohl es scheint, daß eine restlose Erklärung der beim Sintern verlaufenden Vorgänge auch heute noch aussteht, soll im folgenden versucht werden, die gegenwärtig wahrscheinlichste Darstellung dieser Vorgänge zu geben.

Vor allem soll kurz die Herstellung von Sinterkörpern aus einem Wolframkarbid und Kobalt enthaltenden Hartmetall skizziert werden. Näheres findet man in der Arbeit von O. Meyer und W. Eilender, Arch. Eisenhüttenwes. **11**, 545 (1938), unserer besten deutschen Arbeit über die Herstellung von Sinterhartmetallen, leider auch der einzigen, die auf Einzelheiten eingeht. Die Wissenden halten ihr Wissen zurück, vielleicht weil manche gewerblichen Schutzrechte im Dunkeln besser gedeihen als im klaren Lichte der Wissenschaft. Auch die eben genannte Arbeit soll ja unter solcher Einwirkung erst nach einer Anzahl von Jahren nach ihrer Fertigstellung gedruckt worden sein.

Wolfram-Monokarbid, hergestellt durch Erhitzen von Wolframpulver mit Kohlenstoff, meist Zuckerkohle, bei etwa 1500° C, wird in Kugelmühlen fein gemahlen, mit Kobaltpulver, hergestellt durch Reduktion von Kobaltoxyd in Wasserstoff bei etwa 800° C und ebenfalls sorgfältig gemahlen, in Kugelmühlen vermischt und zusammen viele Stunden gemahlen. Aus dem gemischten Pulver werden Formkörper gepreßt, diese dann, häufig nach einer Zwischensinterung bei einer mittleren Temperatur von ca. 900° C und darauf folgender spanabhebender endgültiger Formgebung im Wasserstoffstrom im Kohlerohrofen bei etwa 1400° C gesintert, z. B. 2 Stunden lang.

An diesem Herstellungsverfahren interessiert uns vor allem der sorgfältige Mahlprozeß. Eine Mahldauer von 100 Stunden und noch viel mehr soll nichts Seltenes sein. Die Erfahrung hat nämlich ergeben, daß erst durch eine möglichst weit getriebene Verfeinerung Höchsthärten, gleichmäßiges Gefüge und gute Bruchflächen erzielt werden. Besonders eindrucksvoll zeigt den Einfluß der Korngröße des verwendeten Wolframkarbids die Zahlentafel 8 in der genannten Arbeit von Meyer und Eilender, der zufolge die Rollwellhärte C 60 gesinterter Wolframkarbid-Kobaltkörper je nach der Korngröße zwischen 68 und 92 sich ändert (siehe Tabelle I).

Tabelle I. Härte und Korngröße gesinterter Monowolframkarbid-Kobalt-Pulver.

Pulver Nr.	Korngröße μ	Art der Zerkleinerung	° C Sintertemperatur	Preßdruck kg/qcm	Rollwellhärte C 60
1	60 bis 200	gemörsert und gesiebt	1500	8000	nicht meßbar
2	60 bis 25		1500	8000	68
3	25 bis 15		1500	8000	70,5
4	0 bis 15		1500	8000	78,5
5	75 Proz. kleiner als 6 μ	12 Stunden unter Wasserstoff gemahlen	1500	800	83,5
6	75 Proz. kleiner als 4 μ	30 Stunden unter Wasstoff gemahlen	1500	800	89
7	75 Proz. kleiner als 3 μ	wie 6, zusätzlich 48 Stunden in Wasser gemahlen	1500	200	92

Für die weiteren Betrachtungen, die der Wirkungsweise des Kobalts gelten, seien zuerst einige wichtige Erfahrungstatsachen aufgeführt.

1. Genügend harte und feste Produkte werden nur erhalten, wenn die Sintertemperatur über 1350° C gesteigert wird. Bei dieser Temperatur findet nach einigem Erhitzen ein Schmelzen des Kobalts unter Aufnahme von Wolframkarbid statt (vorzugsweise unter Aufzehrung der feinsten Teilchen des letzteren), das sich auch durch thermische Analyse nachweisen läßt. Aus kobaltreichen Mischungen des Wolframkarbids, z. B. 72,5 Proz. Kobalt, 27,5 Proz. Wolframkarbid lassen sich flüssige Legierungen erschmelzen, die beim Abkühlen ein Eutektikum, das bei obiger Temperatur erstarrt, ergeben. Auch im Hartmetall ist der größte Teil des aufgelösten Karbids nach dem Abkühlen wieder ausgeschieden, und zwar auf den ungelöst gebliebenen Karbidkörnern, so daß im fertigen Hartmetall als Bindemetall wieder fast reines Kobalt vorhanden ist, das keine Eutektikumstruktur zeigt [L. L. Wyman, F. C. Kelley, Trans. A. J. M. E. **93**, 208 (1931), S. L. Hoyt, Trans. A. J. M. E. **89**, 9 (1930)].

2. Nickel oder Eisen neben Wolframkarbid an Stelle von Kobalt verwendet, ergeben keine brauchbaren Sinterhartmetalle oder ganz wesentlich schlechtere [Shuzo Takeda, Sci. Rep., Tohoku, Imp. Univ. **1936** (I) Jubiläumsband]. Die ungünstige Wirkung des Nickels war bereits bei den ersten Versuchen zur Schaffung des heutigen Widia in der Osram-Studiengesellschaft aufgefallen und hatte Verfasser bestimmt, die Versuche von dem zuerst verwendeten

Nickel auf Kobalt zu lenken, vgl. Z. Elektrochem. **23**, 491 (1927). Verf. war damals von der bekannten höheren Warmfestigkeit der Kobaltlegierungen verglichen mit Nickellegierungen ausgegangen, die aber, wie wir noch sehen werden, nicht die Hauptursache für den Erfolg des Kobalts ist.

3. Kupfer an Stelle von Kobalt ergibt selbst bei Temperaturen, die erheblich über dem Schmelzpunkt des Kupfers liegen, z. B. 1400° C, keine brauchbaren Sinterkörper.

4. Bei Hartmetallen, die an Stelle von Wolframkarbid Tantalkarbid enthalten, erweist sich Nickel als Bindemetall günstiger als Kobalt. Molkow und Chochlova, Tantalkarbide in Hartlegierungen, Redkije Metally, No. 1 (1935), z. B. Tabelle VI.

Aus diesen Erfahrungen läßt sich vor allem schließen:

a) Die Festigkeitseigenschaften des Karbid-Bindemetallgemisches sind für ein bestimmtes Karbid weitgehend von der Natur des verwendeten Hilfsmetalls abhängig. Selbst so ähnliche und naheverwandte Metalle wie Kobalt und Nickel können als Bindemetall große Unterschiede zeigen.

b) Das Bindemittel, das mit einem bestimmten Karbid das beste Hartmetall liefert, braucht nicht für alle Karbide dasselbe zu sein.

In der zitierten Arbeit von Takeda sind zum ersten Male die Diagramme der ternären Systeme Wolfram-Kohlenstoff-Bindemetall für die drei Metalle Kobalt, Nickel und Eisen wiedergegeben und mit ihrer Hilfe sucht Takeda die Frage zu beantworten, warum Kobalt für Wolframkarbid so viel günstiger ist als Nickel oder Eisen. Er kommt zu dem Ergebnis, daß Nickel und Eisen in dem fertiggesinterten und abgekühlten Hartmetall viel mehr Wolframkarbid bzw. dessen Bestandteile in fester Lösung behalten als Kobalt. Dieses bewirkt einerseits das Sprödewerden des Nickels bzw. Eisens, die somit ihrer Aufgabe, das für sich spröde Karbid zu einem relativ zähen Körper zusammenzuhalten, nicht genügen können zum Unterschied von Kobalt, das — wie oben geschildert — das Wolframkarbid beim Erkalten größtenteils, und zwar unter Vergrößerung der ungelöst gebliebenen Karbidkörner, wieder ausscheidet, so daß nahezu reines und bekanntermaßen sehr zähes Kobalt als Bindemetall verbleibt. Andererseits wird bei Verwendung von Nickel oder Eisen durch die starke Auflösung des Karbids eine Vergrößerung der Bindemetallmasse herbeigeführt, die sich ebenfalls ungünstig auswirkt.

Diese Betrachtungen vermögen wohl den Unterschied im Verhalten von Nickel und Kobalt zu erklären, sie sagen aber nichts über die Frage, warum bei Verwendung von Kobalt über 1350° C erhitzt werden muß, also bis zum Auftreten einer Schmelzphase, während bei Verwendung von Kupfer weit über dessen Schmelzpunkt kein Erfolg erzielt wird. Der Unterschied zwischen Kobalt und Kupfer als Hilfsmetall ist so groß, daß er durch den Unterschied in den Eigenschaften der reinen Metalle (z. B. größere Härte und Festigkeit des Kobalts) wohl nicht erklärt wird, auch nicht, wenn man berücksichtigt, daß Kobalt im fertigen Hartmetall eine gewisse Menge Wolframkarbid gelöst enthält, das seine natürliche Härte noch mehr steigert, während Kupfer kein Wolframkarbid zu lösen vermag, auch nicht im flüssigen Zustand. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Metalle zeigt jedenfalls, daß auch das Flüssigwerden des Bindemetalls beim Sinterprozeß keine hinreichende Bedingung für ein gutes Hartmetall ist. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die Löslichkeit des Karbids in Kobalt von wesentlichem Einfluß auf das Enderzeugnis ist.

Schwerer ist es schon, die Wirkung dieses Einflusses festzustellen. Hoyt (loc. cit.) hat seinerzeit die Auffassung vertreten, das Kobalt hülle beim Mahlprozeß die Karbidteilchen ein und bleibe auch im Enderzeugnis als Hülle um diese erhalten, d. h. der Zusammenhalt der Teilchen wäre nur durch das Kobalt bewirkt. Die Beobachtung, daß die gemahlene Mischung keine magnetische Trennung von Kobalt und Karbid zuläßt, während diese vor dem Mahlen möglich ist, beweist nur ein Haften des Kobalts am Karbid, nicht eine Umhüllung. Ganz unwahrscheinlich erscheint es, daß nach dem Flüssigwerden das Bindemetall die Karbidkörner umhüllt, besonders bei Hartmetallen üblicher Zusammensetzung mit wenig, z. B. 8 Proz., Kobalt war ein unmittelbares Aneinanderhaften der Karbidteilchen von vornherein zu erwarten, wie es neuerdings auch durch Herauslösen des Kobalts aus Hartmetall mittels Salzsäure und Hinterbleiben eines ziemlich festen Gerüstes aus praktisch reinem Wolframkarbid nachgewisen wurde [Dawihl, Z. techn. Physik **21**, 341 (1940)].

Damit ist aber noch nicht erklärt, warum die Karbidteilchen so fest aneinanderhaften, während bei gleicher Sintertemperatur das Verhalten von Sinterkörpern aus reinem Karbid ohne Bindemetall oder aus Karbid und Kupfer auf ein wesentlich geringeres Haften der Karbidteilchen hindeutet. Wir wollen folgende Erklärung versuchen:

Das im flüssigen Kobalt gelöste Karbid scheidet sich beim Abkühlen auf den ungelösten Karbidkörnern ab, und zwar auch in unmittelbarer Nähe ihrer gegenseitigen Berührungsstellen, vielleicht sogar bevorzugt in deren Nähe, dabei die einander berührenden Körner verkittend, so daß schließlich das ganze Hartmetallstück aus einem zusammenhängenden, nirgendsmehr punktförmige Berührungsstellen aufweisenden und daher festen Gerüst von Karbid besteht, dessen Poren durch Kobalt ausgefüllt sind.

Es sind noch weitere die Festigkeitseigenschaften des Erzeugnisses verbessernde Vorgänge denkbar, die auch auf der Löslichkeit des Karbids im flüssigen Bindemetall und seiner Wiederabscheidung beruhen.

Der Verfasser hat [Metallwirtschaft **20**, 538 (1941)] als Verdichtungseffekt die Erscheinung bezeichnet, daß Sinterkörper aus Metallen oder Oxyden wesentlich bessere Eigenschaften zeigen, wenn die verwendeten Stoffe zuerst geschmolzen oder auf hohe Temperatur erhitzt und dann wieder fein gepulvert wurden (Schrifttum siehe ebendort). Es erscheint wahrscheinlich, daß eine Abscheidung von Wolframkarbid aus dem flüssigen Bindemetall auf den ungelösten Karbidteilchen des Hartmetalles einen ähnlichen Verdichtungseffekt hervorruft, der das Erzeugnis verbessert.

Auf eine weitere Möglichkeit sei hingewiesen. Bekannt ist die Erscheinung, daß Steinsalz-Kristalle in heißem, nicht mit Salz gesättigtem Wasser plastisch werden, so daß sie geformt werden können. So wäre es auch denkbar, daß die in flüssigem Kobalt sich teilweise lösenden Karbidkörner plastisch werden, sich dadurch an ihren Berührungsstellen abplatten und so in größeren Berührungsflächen aneinanderlegen,

auf diese Art das feste Wolframkarbidgerüst bildend oder verbessernd.

Das Auflösen des Karbids in flüssigem Kobalt und seine Wiederausscheidung beim Erkalten erscheint somit als der wesentliche die Verkittung der Karbidkörner zu einem festen Gerüst bewirkende Vorgang beim Sintern. Von diesem Gesichtspunkte aus wird man auch das abweichende Verhalten von Nickel und Eisen gegenüber Wolframkarbid und die günstige Wirkung des Nickels bei Tantalkarbid von neuem betrachten müssen. Beim Wolframkarbid-Kobalt-Hartmetall vollziehen sich die Vorgänge praktisch so, als ob nicht ein ternäres System W—C—Co vorläge, sondern das binäre System WC—Co. Nehmen wir an, dieses wäre nicht bei allen Karbiden und Bindemetallen der Fall, sondern das im flüssigen Bindemetall gelöste Karbid scheidet sich nicht als solches aus, sondern wenigstens zum Teil etwa in Form von Graphit. Dann würde die Verkittungswirkung des auf die ungelösten Karbidkörner abgeschiedenen Stoffs beinträchtigt.

Es bleibt noch ein Wort über das Heißpressen oder Preßsintern von Hartmetallen zu sagen, bei dem der Preßvorgang mit dem Sintervorgang vereinigt ist. Daß die erhaltenen Erzeugnisse durch Porenfreiheit, Härte und Festigkeit hervorragen, ist bekannt. Da die Sinterzeit in diesem Vorgang sehr kurz zu sein pflegt, werden sich viel weniger feine Karbidkörner auflösen, das Produkt wird also feinkörniger ausfallen. Auch wird die Plastizität der Karbidkörner bei der erhöhten Temperatur unter Wirkung des Druckes das Aneinanderlegen der Körner auf breiter Fläche und damit die Ausbildung des Karbidgerüstes begünstigen. Verfasser hat ja bereits in seiner „Metallkeramik" (Berlin 1930), S. 27, dem Plastischwerden der Kristallite bei erhöhter Temperatur ganz allgemein eine besondere Wirkung auf den Sinterprozeß bei Metallpulvern zugeschrieben, vgl. auch Z. Elektrochem. **37**, 485 (1931). Die günstige Wirkung der Annäherung der Teilchen durch gleichzeitige Anwendung von Druck und Temperatur zeigt sich bemerkenswerterweise auch darin, daß das Heißpressen eines Gemisches von Wolfram, Kohle und Kobalt ein gutes Hartmetall hergibt, während man bei der üblichen Herstellung besser von fertigem Wolframkarbid ausgeht.

In einer späteren Mitteilung sollen die Betrachtungen fortgesetzt und insbesondere auf Hartmetalle mit mehr als einem Karbid ausgedehnt werden.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

van Itterbeek, A., und W. Vereycken, **Messungen über die van der Waals'sche Adsorption von Gasen (N, Ar, CO, CH_4, H_2O, D_2O usw.) an Glasplatten.** (Z. physik. Chem., Abt. B **48**, 131, 1941.)

Für die obengenannten Gase wurden Adsorptionsbestimmungen (jeweils in der Gegend ihrer Siedepunkte) an einem Glasplattensatz (Oberfläche 1,21 qm) ausgeführt. In der Gegend, wo der Gleichgewichtsdruck von der gleichen Größe ist wie der Sättigungsdruck, werden Kurven mit Biegepunkt gefunden. Dieser liegt in der gleichen Gegend, in der sich eine zweite monomolekulare Adsorptionsschicht ausbildet. Bei geringen Drucken finden Verfasser gute Übereinstimmung mit der Theorie von Langmuir bzw. deren Verallgemeinerung von Brunauer, Emett und Teller. Gewisse Ausnahmen zeigen sich bei Sauerstoff. Hier gibt die Annahme von Zeise, daß für O_2 zwei Adsorptionsstellen notwendig sind, um ein Molekül festzuhalten, bessere Übereinstimmung. Oberhalb von 180° C wird für H_2O und D_2O (auch für H_2 und O_2) keine Adsorption mehr gefunden. K. Hoffm.

Magnus, A., und A. Spalt, **Mischadsorption von Amylen und Äthylen an Aktivkohle.** (Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 187, 1941.)

Verff. bestimmen einerseits die Einzeladsorption von Amylen bei 100° als auch von Äthylen bei 0° und 100° an Aktivkohle. Die Ergebnisse werden innerhalb eines Druckbereiches von 0,4—630 mm Hg in Tabellenform dargestellt. Weiter wurde die Mischadsorption beider Stoffe bei 100° gemessen. Die Mischadsorption verläuft derart, daß das Amylen, unbehelligt durch die Gegenwart von Äthylen, die aktivsten Stellen des Adsorbens blockiert.

K. Hoffm.

Cremer, E., **Über den Unterschied der Adsorptionswärmen von Ortho- und Parawasserstoff.** (Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 245, 1941.)

Der an festem Sauerstoff gefundene Unterschied der Adsorptionswärmen (λ ortho — λ para = 90 cal) läßt sich entsprechend der von Schäfer aufgestellten Theorie über den Unterschied in den Sublimationswärmen als eine Hemmung der Rotation der Orthomoleküle durch den Einfluß der nahe benachbarten Moleküle des Adsorptionsmittels deuten.

K. Hoffm.

Schoon, Th., und H. Klette-Dahlem, **Der Aufbau typischer Adsorbentien.** (Naturwiss. **29**, 652, 1941.)

Aus übermikroskopischen Aufnahmen von 8 Aktivkohlen, 5 Silikagelen und 3 Al_2O_3-Präparaten wird geschlossen, daß das Adsorptionsverhalten einer Substanz wesentlich von der Erscheinungsform abhängt, hohe Adsorbierbarkeit beispielsweise von waben- oder netzförmiger Tracht, wobei die Wabenabmessungen (20—30 Å) ganzzahlige Vielfache der Primärkristallite darstellen. Bei den Aktivkohlen sind Schwermetalle oder deren Oxyde in das Netzwerk reinen Kohlenstoffes eingebaut, weit weniger sind als solche Trägerkatalysatoren die beiden andern Präparate anzusehen. —r..

Schoon, Th., und H. Klette-Dahlem, **Untersuchungen über den Adsorptionsvorgang.** (Naturwiss. **29**, 653, 1941.)

Die nach übermikroskopischer Untersuchung einer Aktivkohle bestätigten treppenförmigen Adsorptionsisothermen werden damit erklärt, daß die aus der trachtmäßigen Ausbildung der Einzel-

kristallite folgende endliche Zahl kristallographisch und energetisch verschiedener Oberflächen in erster Näherung je eine eigene Langmuir-Isotherme voraussetzen, und daß sich eine beim Auftreffen freibewegliche Molekel bevorzugt auf den Flächen adsorbiert, wo sie die stärkste Verminderung der freien Oberflächenenergie erzielt, so daß die Flächen je nach ihrer Oberflächenenergie nacheinander abgesättigt werden. Dadurch zerfällt die Gesamtadsorption in eine Folge von Einzelvorgängen an einheitlichen Oberflächen, und die gemessene Adsorption ergibt sich als Summation einzelner Langmuir-Isothermen. An verschiedenen Beispielen ist diese Auffassung gut zu bestätigen gewesen. —r.

Haul, R.-Dahlem, **Zur Berechnung von Oberflächenenergien fester und flüssiger Stoffe.** (Naturwiss. **29**, 706, 1941.)

Weil eine experimentelle Ermittlung nicht ohne weiteres möglich ist, kommt der rechnerischen Abschätzung von Oberflächenenergien fester Stoffe besondere Bedeutung zu. Ausgehend von der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung sind dementsprechend Betrachtungen über die gesamte Oberflächenenergie von Kristallen und Flüssigkeiten (errechnete Werte tabelliert), die Oberflächenentropie fester Stoffe und ihre freie Oberflächenenergie angestellt worden. —r.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Nasini, A. G., und G. Mattei, **Viskositätsmessungen als Untersuchungsmethode monomolekularer Filme.** (Gazz. chim. ital. **70**, 640, 1940.)

Alle bisher vorgeschlagenen Formeln zur Auswertung von Ausflußgeschwindigkeiten aus Kapillaren und Dämpfung von Schwingungen enthalten Annäherungswerte, deren Berechtigung nicht immer bewiesen ist. Es wird ferner bewiesen, daß im theoretischen Aufbau des Problems sekundäre Geschwindigkeitsverschiebungen berücksichtigt werden müssen, die dann auftreten, wenn die hydrophilen Gruppen der verschiedenen Moleküle weiter als der Durchmesser eines Wassermoleküls voneinander entfernt sind. Es wird ein neues, „Ausfluß-Zahl" benanntes, Maß der viskösen Eigenschaften monomolekularer Filme definiert. Mit ihm wird man keine Werte von genauer physikalischer Größe erhalten, aber man wird durch sie interessante Schlüsse auf das Verhalten monomolekularer Filme ziehen können. H. Kolbe.

Windeck-Schulze, K., **Synthetische Fasern ausländischer Herkunft.** (Zellwolle, Kunstseide, Seide **54**, 121, 1940.)

Wie die deutsche Pe—Ce-Faser (aus dem Igelit der IG.) besteht auch die amerikanische Vinyon-Faser aus einen Polyvinylchlorid. Letztere enthält daneben aber noch einen geringen (10 Proz. oder weniger) Gehalt an Vinylazetat. Die Mischpolymerisation der beiden bringt bessere Fadeneigenschaften als die Mischung der getrennt polymerisierten Stoffe. Es sind Bestandteile verschiedener Molekulargröße darin enthalten. Die in Wasser nicht quellenden Fäden erhalten durch Altern im gestreckten Zustand in warmem Wasser eine höhere Festigkeit.

Die aus Butadien hergestellten Dien-Fasern haben noch keine größere Bedeutung erlangt. Ihre störende Klebrigkeit kann beseitigt werden durch Hydrophobisierung mit einem Überzug kolloiden Schwefels. R. E. Lg.

Karsten, E.-Coswig, **Zur Kenntnis des Trockenvorganges von Alkydharzen.** (Farben-Ztg. **46**, 726, 1941.)

Das 1896 von Weger bei Olanstrichen eingeführte Verfahren der Wägung der Sauerstoffaufnahme hat den Nachteil der Nichtreproduzierbarkeit. Die Empfindlichkeit gegen Schwankungen der Temperatur, der Belichtung und des Feuchtigkeitsgehaltes der Atmosphäre sind zu groß. Aber man kann bei gleichzeitigen Versuchen das Verhalten verschiedener Filme gut vergleichen. Zur Filmdarstellung wurden die in Essigäther gelösten zähen Alkydharze ebenso wie die Standöle in 7 bis 10 μ dicker Schicht auf Glas gestrichen. Schon die Ähnlichkeit der Gewichtskurven der sikkativierten und der nicht sikkativierten Anstriche sprach für äußere Einflüsse. Die Vorstellung von Eibner von einem wesentlichen Einfluß des Lichtes wird verworfen. An ihre Stelle wird Aufnahme und Abgabe von Luftfeuchtigkeit gesetzt. Die Verunreinigungen der Alkydharze verursachen einen größeren Einfluß der Hygroskopizität als die der Leinöle. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Heller, Wilfried-School of Chemistry, Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minnesota, USA., **Die nichtisotherme Gel—Sol—Gel-Umwandlung von Gelatine—Methylzellulose-Mischungen.** (J. physic. Chem. **45**, 378, 1941.)

Methylzellulose- und Gelatinephasen verhalten sich weitgehend unabhängig voneinander, die erstere bildet bei hoher, die letztere bei tiefer Temperatur ein Gel. Die einzig wahrnehmbare Einwirkung zwischen Methylzellulose und Gelatine ist die Dehydratation der ersteren durch die letztere. Dispersion der beiden Phasen ineinander führt zu Systemen, welche Gel—Sol—Gel-Umbildung mit wachsender Temperatur zeigen, bei tiefen Temperaturen kann ein Gelatinegel bis 85 Vol.-Proz. Methylzellulose einschließen, ohne das Mischungssystem seines Gelcharakters zu berauben; bei höheren Temperaturen kann auf ähnliche Weise ein Methylzellulosegel bis zu 30 Vol.-Proz. Gelatinesol einschließen. Die Gel—Sol—Gel-Umwandlung ist weitgehend unabhängig vom p_H.
Ueberreiter.

Sata, N., und S. Itô-Osaka, **Über die unregelmäßige Reihe der kolloiden Lösungen durch Elektrolyte, II.** (Bull. chem. Soc. Japan **15**, 271, 1940.)

Bei Zugabe von $FeCl_3$-Lösung zu einem beim Einguß alkoholischer Mastixlösung in Wasser entstandenen Mastixsol tritt erst bei einer gewissen Konzentration der $FeCl_3$ Flockung ein. Bei höherer Konzentration bleibt sie wieder aus. Ein durch Dialyse gereinigtes Sol zeigt die unregelmäßige Reihe nicht mehr. Auch nach Wiederzugabe der durch die Dialyse weggenommenen Elektrolyte zeigt sie sich nicht wieder. Dagegen tritt sie nach Wiederzugabe des verschwundenen Alkohols wieder auf. Methanol und Azeton wirken ebenso. Es wird eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften der Mastixteilchen angenommen. R. E. Lg.

Sasaki, T.-Hokuoka, **Über die Natur des Schaums. VII.** (Bull. chem. Soc. Japan **15**, 449, 1940.)

Zugabe von wenig Alkohol erhöht die Beständig-

keit des Schaums einer wässerigen Saponin-Lösung. Etwas mehr Alkohol vermindert die Beständigkeit. R. E. Lg.

Söllner, K., I. Abrams und Ch. W. Carr-Minneapolis, **Die Struktur der Kollodiummembranen und ihr elektrisches Verhalten, II.** (J. gen. Physiol. 25, 7, 1941.)

Es war festgestellt worden, daß nur Kollodiumsorten mit einem Gehalt an gewissen sauren Verunreinigungen Membranen liefern, welche Konzentrationspotentiale und anormale Osmose hervorrufen. Die Versuche zur Synthese solcher unreiner Kollodien werden hier fortgesetzt. Denn die (nach J. Loeb) durch einseitige Bedeckung mit einer Proteinschicht aktivierten Membranen werden wegen ihrer Asymmetrie weniger geschützt. Bei Aktivierung durch Farbstoffe ist deren Löslichkeit zu beanstanden.

Die passende Art der Säuerung beruht in einer teilweisen Oxydation der Nitrozellulose vor ihrer Lösung oder der fertigen Membran mit Na- oder Ca-Hypochlorit. Auch Na-Hypobromit ist geeignet. Die Möglichkeit einer solchen Behandlung der Wolle vor dem Nitrieren wird nur angedeutet. R. E. Lg.

Nitschmann, H., und H. Guggisberg-Bern. **Strömungsoptische und viskosimetrische Untersuchungen über den Lösungszustand von Kasein, I, II.** (Helv. chim. Acta **24**, 434 und 574, 1941.)

Bei Zusatz von KCl, KBr, Na_2SO_4 vermindert sich bei sehr niedrigen Konzentrationen die Strömungsdoppelbrechung der Kaseinlösung, um bei Anstieg der Konzentration zu steigen und dann wieder zu sinken. Bei niederen Salzkonzentrationen ist Parallelität zur Viskosität vorhanden. Das wird durch ein Wegfallen des elektroviskosen Effektes gedeutet. Bei höheren Salzkonzentrationen bewirken KCl und Na_2SO_4 Aggregation, KBr und KJ Desaggregation.

Bei Annahme eines Molekulargewichts von 120000 wird die Länge der Teilchen zu 290 Å, die Breite zu 33,4 Å berechnet. 1,6 n Na_2SO_4-Lösung aggregiert zu 40 Millionen. Solche Salzwirkungen sind reversibel. Harnstoff erhöht die Viskosität und vermindert die Strömungsdoppelbrechung. R. E. Lg.

Henk, H. J.-Berlin, **Der Einfluß von Katalysatoren auf die Zersetzung von Peroxyd- und Persalzlösungen.** (Fette u. Seifen **48**, 508, 1941.)

Schwermetallverbindungen, Hydroxylionen und gewisse organische Katalysatoren, wie die Peroxydasen, aktivieren Peroxyd- und Persalzlösungen und fördern deren Zersetzung. Eine Stabilisierung kann durch kapillaraktive Stoffe, wie Alkohole, Keton, Urethane, Eiweißverbindungen und Eiweißspaltprodukte mit schutzkolloiden Eigenschaften bewirkt werden. Je nach dem Verwendungszweck der Perverbindungen müssen die aktivierenden bzw. passivierenden Zusätze ausgewählt werden. Persalze, wie Perborate und Perkarbonate, in Waschmitteln können durch Silikate, Alkaliphosphate (oder durch Seifenmizellen, d. Ref.) stabilisiert werden, während die Aktivierung durch die Alkalität der Waschmittellösung erfolgt. W. G. Bé.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Klemm, W., und A. Smekal-Rathenow und Halle, **Über den Grundvorgang des Polierens von Gläsern.** (Naturwiss. **29**, 688, 1941.)

Neben der Stoffabtragung sind die amorph-plastischen Stoffverschiebungen sehr bedeutsam. Sie lassen sich im Modellversuch auffällig machen durch sich kreuzende Polierkratzer. An den Kreuzungsstellen erfolgt Einebnung durch verschobenes Glasmaterial, nicht durch Einlagerung von Fremdstoffen. Wie bei Glas zeigt sich dasselbe bei Quarz in kristalliner und in Glasform, ferner bei synthetischen Saphirkristallen. R. E. Lg.

Asmus, E.-Marburg, L., **Über die Adsorption von Eisen-Phenanthrolin und Eisen-Dipyridyl an Filter.** (Z. analyt. Chem. **122**, 81, 1941.)

Bei der kolorimetrischen Serumeisen-Bestimmung mit o-Phenantholin hatte H. G. Schmidt (Biochem. Z. **305**, 104, 1940) störende Verluste beim Filtrieren erhalten. — Die Nachprüfung mit einigen Filtrierpapieren ergab, daß keine Beziehung zur Porengröße besteht. Bei diesem Eisenkomplex sowie bei den mit α—α'-Dipyridyl handelt es sich um Adsorption. Säuerung vermindert sie etwas. Die durch HF und HCl von mineralischen Bestandteilen befreiten Filtrierpapiere adsorbieren erheblich weniger. „602 hart" von Schleicher und Schüll verhielt sich so gut wie die gefritteten Glasfilter von Schott, die das Komplexsalz vollkommen durchtreten lassen. R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Blanck, E., und R. Melville-Göttingen, **Untersuchungen über die rezente und fossile Verwitterung der Gesteine innerhalb Deutschlands, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der alten Landoberflächenbildungen der deutschen Mittelgebirgsländer. IV, 6.** (Chemie d. Erde **14**, 1, 1941.)

Es waren noch viele Unklarheiten hinsichtlich der natürlichen Basaltverwitterung vorhanden. Die 106 Seiten umfassende Zusammenstellung der Vorarbeit und des Eigenen läßt keine erheblichen Unterschiede zwischen der fossilen und rezenten Verwitterung erkennen. Der Gehalt an Tonerde und Kieselsäure nimmt bei ersterer etwas mehr zu. Hydratwasser steigt bei beiden. Es ist dabei allerdings keine Rücksicht genommen auf Bauxit, Basalteisenstein und Laterit. Denn diese sind wahrscheinlich nicht als Verwitterungsprodukte im bodenkundlichen Sinne aufzufassen. Sie liegen als sekundäre Umwandlungsprodukte innerhalb des durch Verwitterung entstandenen Aufbereitungsgrundes. Sie entsprechen mehr den Bohnerzen in den Lehmen, den Kalk- oder Eisenkonkretionen in der Terra rossa und den Kalkkonkretionen im Löß. R. E. Lg.

Borrmann, G.-Dahlem, Planck Inst., **Über Extinktionsdiagramme von Quarz.** (Physik. Z. **42**, 157, 1941.)

Bei der Untersuchung mit harten Röntgenstrahlen zeigt die Oberfläche eines geschliffenen Quarzes Fehlstellen. Die darauf befindliche mikrokristalline Schicht läßt sich durch Anätzen mit 40 Proz. HF entfernen. R. E. Lg.

Dehlinger, U.-Stuttgart, **Gleichgewicht und Keimbildung beim Schmelzen und Erstarren.** (Physik. Z. **42**, 197, 1941.)

Ein Keim in der Schmelze ist eine wachstumsfähige Schwankung in der Verteilung der Fehlordnung. Im Unterschied zu einer kristallisierenden Schmelze wird im Innern eines schmelzenden Kristalls die Keimbildung durch die dort erheblich höheren Spannungen verhindert. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Zahn, H.-Heidelberg, **Strukturuntersuchungen an Faserkeratinen. Über die Einlagerung von Schwermetallverbindungen insbesondere der Phosphor-12-Wolframsäure in Wolle.** (Naturwiss. **29**, 591, 1941.)

Im Rahmen der hier (siehe Kolloid-Z. **93**, 50, 1940) ausführlich dargestellten Versuche sind kolloide Einlagerungen besonders mit Atomen hohen Streuvermögens dargestellt und röntgenographisch untersucht worden. Bei Wolle, Roßhaar und Stachelschweinkiel treten auch bei hoher Beladung mit $HPO_3 \cdot 12\ WO_3$ die Linien der Heteropolysäure nicht auf, sondern neben verstärkter Untergrundschwärzung ausgeprägte diffuse Streuung, die allein oder überwiegend auf feindispers eingelagerte Teilchen zurückgeführt wird; die Linien des α- und β-Keratins erfahren keine Lageveränderung, sondern verlieren nur an Definiertheit. Aus allen Befunden wird auf Einlagerung der Phosphorwolframsäure nicht im micellaren, sondern im mehr oder minder ungeordneten Anteil des Keratins geschlossen. Mit NaOH von p_H 11 in der Kälte sind die Veränderungen reversibel. Von andern Faserstoffen nehmen Eiweißfasern große Mengen Phosphorwolframsäure aus wässerigen Lösungen bei p_H 2 auf, während sich Zellulosefasern nur wenig beladen. —r.

Riehl, N., N. W. Timoféeff-Ressovsky und K. G. Zimmer-Berlin-Buch, **Mechanismus der Wirkung ionisierender Strahlen.** (Naturwiss. **29**, 625, 1941.)

Bei der Betrachtung des Virus und Phagen als einheitliches Molekül kann der Treffervorgang nur die Änderung bzw. Zerstörung eines Moleküls sein. Das wird auch beim Gen und schließlich bei der Gesamtzelle vermutet. Beweise dafür fehlen jedoch noch. R. E. Lg.

Lundegårdh, H.-Upsala, **Die Veratmung verschiedener Zuckerarten in der Oberfläche des Protoplasmas.** (Naturwiss. **29**, 648, 1941.)

Bei der Weiterführung seiner Versuche über die sogenannte Anionenatmung zeigt die Fruktose ein zuerst unerwartetes anderes Verhalten als die Glukose. In die (Weizen-)Wurzel scheinen nur Moleküle oder Molekülgruppen von der Konfiguration der Glukose oder ähnlicher Aldosen in das Protoplasma aktiv einzutreten. Bei den anderen Zuckerarten hängt die Wirksamkeit von der Schnelligkeit ihrer Umwandlung in Glukosegruppen ab. R. E. Lg.

Schreiber, H.-Berlin, **Zur Frage des biologischen Wirkungsmechanismus der Strahlung.** (Naturwiss. **29**, 669, 1941.)

Lebermoos-Spermatozoiden in wässeriger Aufschwemmung werden mit UV bestrahlt und auf Beweglichkeit untersucht. Der Temperaturkoeffizient zeigt dabei Wellenlängenabhängigkeit, d. h. der photochemische Primärprozeß scheint temperaturabhängig zu sein (Änderung des Absorptionsspektrums mit der Temperatur, Rotverschiebung des ganzen Spektrums). In der untersuchten Reaktion scheint direkt der Primärprozeß zum Ausdruck zu kommen. [Gegen die andere Möglichkeit verschiedener Reaktionsketten im Objekt bei den wechselnden Wellenlängen spricht der einfache Verlauf des Wirkungsspektrums der Reaktion.] —r.—

Ohlmeyer, P., und R. Dufait-Tübingen, **Wirkung einseitiger Elektrodialyse auf Enzyme.** (Naturwiss. **29**, 672, 1941.)

Bei kathodischer Dialyse wird die aus Schwei...muskel gewonnene Enolase inaktiviert. Durch Zugabe von Mg wird sie wieder aktiviert. Mg ist also ein integrierender Anteil des Enzyms. Die von Dufait (1939) festgestellte Fluorid-Hemmung ist auf die Bildung einer Magnesium-Fluoro-Phosphat-Bildung zurückzuführen. Ca und Sr wirken im Gegensatz zu Mg hemmend. R. E. Lg.

Kazaka, Ts., **Isolierung von Nieren-Peptidase durch Adsorption.** (Acta schol. med. Kyoto **23**, 154, 1939.)

Die aus der Schweineniere mit Glyzerin extrahierte Sulfopeptidase und das Enzym der Benzoyldiglyzin-Spaltung werden bei p_H 5,1 durch Adsorption an Töpferton getrennt vom Histozym. Nach zweimaliger Adsorption können die beiden Enzyme durch Behandlung mit 0,04 n NH_4OH getrennt werden. R. E. Lg.

Naito, T., und K. Ishimaru, **Enzyme in Früchten und Vegetabilien, II.** (Riken Ho **18**, 1048, 1939.)

Die Versuche sprechen gegen die wiederholt geäußerte Ansicht, daß Cu ein integrierender Bestandteil der Oxydase der Askorbinsäure sei. [In einer gleichzeitigen Arbeit von H. Okuda, Sei-i-kw. Z. **58**, 1390, 1939, wird dagegen die Förderung dieser Oxydasewirkung durch Cu, in etwas geringerem Grade auch durch Fe, wieder behauptet.] R. E. Lg.

Nakata, F., **Einfluß von Histamin auf den Austausch zwischen Blut und Geweben.** (Nip. Shokk. Byogk. Z. **38**, 791, 1939; **39**, 1, 1940.)

Subkutane oder intravenöse Injektion von Uranin und die Beobachtung des Erscheinens des Farbstoffs im Harn zeigen, daß gleich nach einer Histamingabe die Durchlässigkeit der Blutgefäße vermindert ist. Nach 30 Minuten ist sie jedoch erhöht. — Auch der Kolloidzustand des Retikuloendothels wird durch Histamin beeinflußt. R. E. Lg.

Sato, B., **Beziehung zwischen den atmosphärischen Ionen und der Wirkung des Histamins auf die Leukozyten des Kaninchens.** (Hokkaido Igk. Kw. Z. **18**, 349, 1940.)

Die durch Injektion von Histamin-HCl hervorgerufene Hyperleukozytose soll durch positiv geladene Luftionen gefördert, durch negativ geladene gehemmt werden. [Ebenda **18**, 81, heißt es, die Durchlässigkeit der Erythrozyten von azidotischen Kaninchen für K^+ werde erhöht durch positive und erniedrigt durch negative Luftionen. Bei Erythrozyten normaler Kaninchen fehle diese Wirkung.] R. E. Lg.

Drawert, H.-Jena, **Zur Frage der Stoffaufnahme durch die lebende pflanzliche Zelle, III. Die Aufnahme saurer Farbstoffe und das Permeabilitätsproblem.** (Flora **35**, 21, 1941.)

Versuche mit Epidermis- und Mesophyllzellen von Kronblättern ergeben von 187 Arten nur 32 ohne Aufnahme saurer Farbstoffe, vor allem Zellen mit Carotinoiden. An den untersuchten Hauptobjekten sind von 60 der Nitroso-, Nitro-, Azo-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Azo-, Chinon- und indigoiden Farbstoffe je nach der Art 32—38 gespeichert worden,

dabei zufolge Bestimmungen der Diffusionsgeschwindigkeit in Gelatinegel die Teilchengröße die Aufnahme entscheidet (Ultrafiltertheorie); nur Lichtgrün wird entgegen der Erwartung nicht gespeichert. Die Abhängigkeit der Anfärbung von der C_H der Farblösung kommt bei den sauren Farbstoffen weniger als bei den früher untersuchten basischen zum Ausdruck. Die in neutralem Chloroform löslichen Farbstoffe werden (besonders in Kern und Zytoplasma) relativ schnell aufgenommen, aber auch leicht wieder abgegeben, die in Chloroform unlöslichen werden nur langsam und nur diffus von den Vakuolen aufgenommen und schwer abgegeben (Sonderstellung der Fluoreszeine). Weniger Permeabilitätsunterschiede als solche der Speicherbarkeit bestimmen also das verschiedene Verhalten der sauren und basischen Farbstoffe. Die Speicherung nichtlipoidlöslicher saurer Farbstoffe soll vom Auftreten eines kurzlebigen Zwischen- oder Endproduktes des Atmungsstoffwechsels abhängen, d. h. die Speicherung dieser Farbstoffe nicht energetisch von der Atmungsintensität bzw. Sauerstoffzufuhr (wie R. Collander will), sondern rein stofflich bedingt sein. —r.

Geßner, Fr.-München, **Untersuchungen über die Beziehung zwischen Wurzeldruck und Atmung.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **59**, 169, 1941.)

Durch abwechselndes Zuleiten von Stickstoff und Luft kann die Blutungsintensität gesenkt und gehoben werden. Der Auffassung H. Lundegårdhs wird eine Arbeitshypothese gegenübergestellt, nach der durch die Atmung zunächst eine Potentialdifferenz entsteht, die dann als Strömungspotential den als Blutung und Guttation bekannten Wasserstrom erzeugt. —r.

Gäumann, E.-Zürich, **Über die Geschwindigkeit der Kernwanderung bei Pilzen.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **59**, 283, 1941.)

Der Wanderkern dringt in den Hyphen des entgegengesetzten Geschlechts mit der Geschwindigkeit der Ionen und Ultramikronen vorwärts (1,1 bis $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ cm/sec). Es wird geschlossen, daß der Kern vor sich her durch Proteasen oder andere Enzyme das Gelgerüst löst, und daß er seine treibende Kraft durch am hinteren Ende ausgeschiedene schwache organische Säure bekommt, welche die Oberflächenspannung polar herabsetzen könnte. —r.

Seifriz, W., und M. Uraguchi-Philadelphia, **Giftwirkung von Schwermetallen auf Protoplasma.** (Amer. J. Botan. **28**, 191, 1941.)

Die Protoplasmaströmung in Plasmodien wird durch die Nitrate des Zn, Pb, Cu, Tl, Cd, Hg, Ag in einer kürzereren Zeit in dieser Reihenfolge zum Stillstand gebracht. [Mögliche Permeabilitätsunterschiede werden dabei nicht in Rechnung gebracht.] Beim Fe, Th und U handelt es sich hauptsächlich um die Wirkung der hydrolytisch abgespaltenen H-Ionen. R. E. Lg.

Pratt, H. N., und M. D. Gregersen-Boston, **Untersuchungen an gefärbten Antigenen I.** (J. Immunology **40**, 163, 1941.)

Das zum Verstehen der Antikörperbildung wichtige Verhalten des Antigens sollte an Albumin-Farbstoffkomplexen festgestellt werden. Bisher konnte nur ein unerklärtes Verschwinden des betreffenden Farbstoffkomplexes aus dem Blutplasma der injizierten Tiere festgestellt werden. In den Harn oder in die Blutzellen ist er nicht übergetreten. [R. Abderhalden hat die Bildungsstätte der Abwehrfermente in das Retikuloendothel des Pankreas verlegt. Ref.] R. E. Lg.

Wasizu, H., und M. Simizu, **Einfluß des p_H von Tusche-Injektionen auf die Phagozytose.** (Juzen Kw. Z. **45**, 1068, 1940.)

Diese Phagozytose ist am stärksten zwischen p_H 6 und 8. R. E. Lg.

Shibata, G., **Wirkungsart fremder Proteine auf die Enzyme im Blut während der Immunreaktion.** (Ig. Kenkyu **13**, 3485, 1939.)

Bei Kaninchen, welche gegen artfremdes Eiweiß oder gegen Eiweiß aus Kaninchensarkom immunisiert worden waren, entstand neben dem Enzym, welches jene Eiweiße abbaut, auch noch ein Antienzym gegen letzteres. Bei der Ultrafiltration geht ersteres ins Filtrat, das Antienzym jedoch nicht. Letzteres ist in die Globulinfraktion eingeschlossen. R. E. Lg.

Krueger, A. P., B. B. Brown und E. J. Scribner, Dep. Bacteriol Berkeley, Cal., **Die Wirkung von Schallschwingungen auf Phagen, Phagenvorstufen und das bakterielle Substrat.** (J. gen. Physiol. **24**, 691, 1941.)

Durch andere Untersuchungen war gezeigt worden, daß die Möglichkeit besteht, durch Ultraschall Bakterien zu zerstören und so aus ihnen sehr labile Substanzen in Freiheit zu setzen und zu gewinnen. Es wurde nun untersucht, wie sich Phagen, Phagenvorstufen und die dazu gehörigen Bakterien (Staphylokokken) bei Einwirkung von 9300 Hz verhalten. Die Kurve der Phagenzerstörung in Gegenwart des homologen Staphylokokken entspricht der für Phagen allein, erreicht aber bald einen Endpunkt, an dem kein weiterer Wirkungsverlust am Phagen festzustellen ist. Allgemein verhindert eine höhere Bakterienkonzentration die Phagenzerstörung mehr als eine niedrige. Normalerweise erhält man auf Zusatz homologer Bakterien, die sich vorher schnell vermehrten, zu einer Phagenlösung eine rasche und starke Zunahme der Phagen, was auf das Vorhandensein einer intrazellulären Phagenvorstufe zurückgeführt wird. Diese Phagenvorstufe in der Bakterienzelle kann durch Ultraschalleinwirkung in 30 Minuten inaktiviert werden. Die Zahl der keimenden Bakterien bleibt dabei noch gleich und sinkt erst nach der völligen Inaktivierung der Phagenvorstufe ab. Versuche, die Phagenvorstufe durch Behandlung der Staphylokokken mit Ultraschall in Freiheit zu setzen, waren ohne positiven Erfolg. H. K.

Bernal, J. D., und I. Fankuchen, **Röntgen- und kristallographische Untersuchungen über Pflanzenvirus-Präparationen, I, II, III.** (J. gen. Physiol. **25**, 112 und 147, 1941.)

Der Wandel in den Anschauungen über die Gestalt und die kolloidchemischen Eigenschaften der isolierten Vira wird dargestellt und durch verbesserte Röntgenaufnahmen und Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop ergänzt. Die elektronenmikroskopischen Befunde werden von Kausche übernommen.

Alles weist darauf hin, daß die Lösungen bei etwas höherer Konzentration am ehesten mit flüssigen Kristallen zu vergleichen sind. Die Teilchen sind etwa 10mal so lang als dick. Bei sehr verdünnter Lösung ist Strömung notwendig, um sie parallel zu

ordnen, also Strömungsdoppelbrechung auftreten zu lassen. Bei Konzentrationen über 1,8 Proz. ist aber eine hauptsächliche Parallelordnung schon in der Ruhe vorhanden. Es müssen verhältnismäßig große Kräfte vorhanden sein, um eine Ordnung gegenüber der Unordnung schaffenden Wärmebewegung zu schaffen. Für die wirksame Betätigung von van der Waals'schen Kräften sind die Abstände zwischen den Teilchen viel zu weit. Es wird angenommen, daß hier Ionenatmosphären im Sinne von Debye wirksam sind. Wahrscheinlich würde man aus dem Verhalten der Virus-Lösungen viel für andere Kolloide, namentlich die thixotropen und die gallertbildenden, lernen können. [Das Nachfolgende bringt auch solche zur Strukturviskosität im Sinne von Wo. Ostwald. Ref.]

In einer strömenden 4proz. Lösung sind alle Teilchen unter Wahrung des gleichen Abstandes parallel geordnet. Die gleiche freiströmende Lösung mit Zusatz von etwas Säure gibt Zusammenlagerungen je einer Gruppe getrennter Teilchen zu Spindelformen. Umrühren vernetzt solche „Taktoide" zu einem weitmaschigen Gel, das viel freies Wasser einschließt. Auch Altern der Lösung führt dazu. Die ursprünglichen „Kristalle" von Stanley waren ein solches Gel. Der gegenseitige Abstand der Einzelteilchen ist auffallend konstant. R. E. Lg.

Gildemeister, E., und I. Ahlfeld, Inst. Robert Koch, Berlin, **Beitrag zum Bakteriophagenproblem.** (Zbl. Bakter. **147**, 417, 1941.)

Die Darmentleerungen klinisch gesunder Personen enthalten Bakteriophagen, die vor allem gegen Ruhrbakterien gerichtet sind. Bei Gesunden sind Ruhrphagen in der gleichen Häufigkeit nachweisbar wie nach Literaturangaben bei Ruhrkranken und Rekonvaleszenten. Bei Typhuskranken und Dauerausscheidern wurden Typhusphagen häufiger als bei Gesunden ermittelt. Als Phagenquelle bei gesunden Menschen und Tieren ist das Bact. coli anzusehen. Die Phagen dieser Colikeime sind auch gegen Ruhr, Typhus- und Parathyphusbakterien wirksam, dagegen nicht gegen Choleravibrionen. Will man Bakteriophagen z. B. in einer bestimmten Bakterienkultur nachweisen, dann müssen sehr viele Stämme auf ihre Lysosensibilität hin untersucht werden. Die allermeisten Bakterienkulturen sind gegen ihre eigenen Phagen resistent. Aus den einzelnen Untersuchungsergebnissen an phagentragenden Bakterienkulturen sind Unregelmäßigkeiten in der Phagenproduktion ersichtlich, die sogar zeitweise ganz unterbleiben kann. Dies würde nach Auffassung der Autoren gegen die Annahme sprechen, daß es sich bei den Phagen um ein belebtes Virus handelt. H. K.

Waldmann, O., G. Pyl, K. O. Hobohm und H. Möhlmann, Staatl. Forschungsanstalten Insel Riems, **Die Entwicklung des Riemser Adsorbatimpfstoffes gegen Maul- und Klauenseuche und seine Herstellung.** (Zbl. Bakter. I. Orig. **148**, 1, 1940.)

Es kam bei der Entwicklung des Adsorbatimpfstoffes gegen die Maul- und Klauenseuche darauf an, eine Vakzine zu gewinnen, die neben völliger Avirulenz noch ihre antigenen Eigenschaften besitzt. Behandelt man das Virus der Maul- und Klauenseuche mit Formalin, so läßt sich zwar bei genügender Formolkonzentration leicht eine Avirulenz erreichen, die antigenen Eigenschaften sind aber häufig durch die zu hohen Formolkonzentrationen zerstört, so daß keine Immunisierung mit diesem Impfstoff möglich ist. In Adsorbatimpfstoffen, bei denen das Virus an Aluminiumhydroxyd adsorbiert war, bleiben zwar die antigenen Eigenschaften erhalten, selbst bei großem Überschuß des Adsorptionsmittels ist jedoch ein Avirulentwerden des Virus nicht immer zu erreichen. Erst als man beide Methoden vereinigte, konnte die Aufgabe gelöst werden. Läßt man auf ein durch Adsorption an Aluminiumhydroxyd stabilisiertes Virus Formalin in einer Konzentration von 0,05 Proz. einwirken und erwärmt für 48 Stunden auf 25°, so erhält man eine immunisierende, mit Sicherheit avirulente Vakzine, wobei der Zusatz des Formalins gleichzeitig die bakterielle Sterilität gewährleistet. H. K.

Jäger, R., und F. Jäger-Frankfurt a. M., Kolloid-Inst., **Kolloidchemisches und Histochemisches zur Frage der Lungenschädigungen durch Aluminiumstaub, I.** (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **11**, 117, 1941.)

Einatmung eines durch Einfettung nicht vor Korrosion geschützten Aluminiumpulvers kann viel rascher verlaufende Lungenschädigungen veranlassen als Quarzstaub. Goppelsroeder hatte 1886 den Pflanzenfarbstoff Morin zum kapillaranalytischen Nachweis von gelösten Aluminiumverbindungen angewandt. Dieser gibt damit eine stark gelbgrüne Fluoreszenz im nahen Ultraviolett. Dieses Verfahren wird hier zum Sichtbarmachen der Verteilung des sich allmählich lösenden Al im Lungengewebe benutzt. Die Al-freien Stellen zeigen nur eine schwache blaugrüne Eigenfluoreszenz.

Modellversuche mit Gelatine bringen beweiskräftige Auskünfte für die Wirkungsweise dieses ungeschützten Al-Pulvers in der Lunge: Das unter dem Einfluß von NaCl usw. in Lösung gehende Al wird sofort von der umgebenden Gelatine (oder anderen Eiweißen) abgefangen und so an einer gleichmäßigen Verteilung gehindert. Solche Diffusionen mit chemischem Umsatz sind immer durch eine sehr scharfe Begrenzung gekennzeichnet. Die hiervon erfaßten Eiweißstoffe sind gegerbt. Die sich um die Al-Teilchen bildenden Kapseln können eine Phagozytose vortäuschen. Die örtliche Gerbung trägt zur schädlichen Schwielenbildung in der Lunge bei.

J. J. Denny u. a. haben eine kleine Zugabe von ungefettetem Al-Staub zum Quarzstaub zur Verhinderung von Silikose empfohlen. Nach der Feststellung der Eigenschädlichkeit des Al ist das als Kunstfehler bezeichnet worden. Die Berechtigung dieser Schlußfolgerung wird hier jedoch bezweifelt. Bei richtiger Dosierung können die sich bildenden Sole der SiO_2 und des $Al(OH)_3$ sich gegenseitig fällen und damit unschädlich machen. Vorversuche mit der Zugabe eines besonders aktiven SiO_2-Präparates zum Al-Pulver lassen die Hilfsmittel gegen die Al-Schädigung der Lunge als möglich erscheinen. R. E. Lg.

Kahlau, E.-Frankfurt a. M., Pathol. Inst., **Die pathologisch-anatomischen Lungenveränderungen nach gewerblicher Einatmung reinen Aluminiumstaubes.** (Frankfurter Z. Pathol. **55**, 364, 1941.)

Das respiratorische Parenchym verdickt sich. Gleichzeitig wird es immer stärker hyalin umgewandelt. (Bei Asbestose kommt es dagegen nie zu einem Hyalinwerden des Bindegewebes.) Die meisten Al-Teilchen werden innerhalb von Phagozyten ge-

funden. Deren Protoplasma ist durch Einlagerung von Fetttröpfchen mit fallendem Gehalt an metallischem Al immer stärker schaumig. Damit sinkt andererseits der mit der Berlinerblauprobe nachweisbare Fe-Gehalt.

Im zweiten Teil der Abhandlung wird der Wert der gleichzeitigen Modellversuche von Jäger anerkannt. Unter der Voraussetzung einer Durchströmung der Alveolarwandungen der menschlichen Lunge mit einer eiweißhaltigen Gewebsflüssigkeit könne eine Fällung durch die sich bildenden Al-Ionen erfolgen. [Gerbung ergreift aber bekanntlich auch ungelöstes Eiweiß. Ref.] „Der für uns sichtbare Ausdruck dieses Fällungsvorganges wäre dann das Auftreten zunächst zarter und dann immer stärker werdender kollagener Fasern mit allmählicher hyaliner Verschmelzung und Umwandlung." [Gerbung und Kollagenbildung sind allerdings zunächst zwei voneinander verschiedene Vorgänge. Ref.] „Andererseits kann man die Al-Wirkung auf das Zellweiweiß an den Staubzellen selbst erkennen, indem diese schließlich unter Sichtbarwerden degenerativer Veränderungen zugrunde gehen."

Sehr wertvoll sind Kahler's Vergleiche der Aluminose mit anderen Staublungenerkrankungen. Ruß regt nicht zu Wucherungen in der Lunge an. Anthracosis indurativa der Kohlenberghauer tritt nach Arnold nur bei Durchquerung von Gängen mit hartem Gestein auf. Bei der Silikose tritt das Hyaline nur in Form umschriebener Herdchen und ebenfalls knotenförmigen großen Schwielen auf. Im Gegensatz zu den Al-Lungen enthalten diese reichlich Gitterfasern. Bei der Siderose und den meisten anderen Staublungen handelt es sich fast immer um Mischstaube. Deshalb ist die Beurteilung des eigentlich Wirksamen hier sehr erschwert. R. E. Lg.

Nishina, Y., Y. Sinotô und D. Satô-Tokyo, **Wirkungen schneller Neutronen auf Pflanzen, III.** (Cytologia **11**, 311, 1940.)

Durch den Versuchseingriff wird die Verlagerbarkeit der Chloroplasten von Spirogyra beim Zentrifugieren (gedeutet als „Elastizität" des Protoplasmas) herabgesetzt, während der Einfluß auf die Rohrzuckerplasmolyse mehrdeutig ist; die Wirkung erstreckt sich wohl auf eine Veränderung des peripheren, speziell des die Chloroplasten mit der Zellwand verbindenden Rinnenplasmas. —r.

Watanabe, A., M. Kodati und S. Kinoshita-Tokyo, **Über die Potentialdifferenzen zwischen den Myxomyceten-Plasmodien und den Außenmedien.** (Bot. Magaz. Tokyo **53**, 410, 1939.)

Watanabe, A., M. Kodati und S. Kinoshita, **Über die Einflüsse des Wuchsstoffes und der anderen Substanzen auf die Potentialdifferenzen zwischen dem Plasmodium und dem Außenmedium.** (Ebenda **53**, 460, 1939.)

Bei gleicher C_H von Plasmodium und Agar wird an ersterem stets ein höheres Potential, besonders in seinem vorderen Teil, gefunden.

Durch Zufuhr von Heteroauxin, α-Naphthalin-Essigsäure, Methylenblau, Neutralrot oder Glukose am Frontteil des Plasmodiums wird das Potential erhöht, durch Zuführung von atmungshemmenden Stoffen (Blausäure, Kupfersulfat) vermindert. —r.

Frey-Wyssling, A.-Zürich, **Optik gekreuzter Feinbausysteme und Zellwandstreckung.** (Protoplasma **35**, 527, 1941.)

Die polarisationsoptische Untersuchung von Systemen schief gekreuzter Lagen hat unvollständig auslöschende „gekreuzte Schichtsysteme" und vollständig auslöschende „gekreuzte Lamellensysteme" zu unterscheiden (Beispiele für jene: reife Baumwollhaare, Holzfasern; für letztere: Wände gewisser Algen- und mancher Parenchymzellen). Nachdem die Vorstellungen R. D. Preston's (Proc. Roy. Soc. London B **125**, 372, 1938) über den leptonischen Aufbau der Primärwand als unmöglich nachgewiesen worden sind, wird eine die polarisationsoptischen Befunde erklärende Beschaffenheit derselben diskutiert. Daraus ergibt sich für das Streckungswachstum, daß der Flächenzuwachs in der Primärhaut durch Maschenbildung und gleichzeitig einsetzende Intussuszeption erfolgt; das Maschenwerk zeigt in der Fadenrichtung große, quer dazu 10fach geringere Kohäsion. Die Fadenrichtung muß ziemlich quer zur Zellachse verlaufen (Röhrentextur!), obgleich eine gewisse Veränderlichkeit der Richtung eine Streuung geordneter Gitterbereiche hervorrufen kann. Es könnte sein, daß die Fadenrichtung eine Schraubentendenz zeigt, doch widerspricht das starke Streckungswachstum der Annahme Prestons, daß vorgebildete Schraubengänge nur verlängert würden; vorhandene Micellarstränge müssen vielmehr aufspalten und Maschen bilden, die in den Primärhäuten noch so dünn oder so wenig geordnet sind, daß sie röntgenanalytisch nicht, sondern nur polarisationsoptisch erkennbar sind. Infolge der seitlichen Aufspaltung von Micellarsträngen wird die beim Streckungswachstum primärer Wände nachgewiesene plastische Verformung an dem aufgelockerten Micellargerüst möglich. —r.

Lundegårdh, H.-Upsala, **Untersuchungen über das chemisch-physikalische Verhalten der Oberfläche lebender Zellen.** (Protoplasma **35**, 548, 1941.)

Durch die beschriebene Technik mit Kathodenstrahloszillographen kann bei Wechsel der die Wurzelspitze umgebenden Lösung die „Reaktionszeit" der dadurch induzierten Potentialänderung bestimmt und daraus bei Kenntnis der Größe diffundierender Teilchen die Länge des Diffusionsweges ermittelt werden. Die potentialbildende Schicht liegt danach bei lebenden Zellen 1—3 μ hinter der physikalischen Grenzfläche, also wohl in der Protoplasmamembran, die als Schicht orientierter Molekeln aufgefaßt wird, deren kleinere Zahl dissoziiert sind und die elektrische Ladung bestimmen. [Die Zellulosemembran hat also keine nennenswerte Ladung.] Salzionen reagieren mit der Protoplasmamembran in einem Ionenaustausch, in dem die sauren und die an Menge zurücktretenden basischen Komponenten der Membran als Träger mitbeteiligt sind. Der normal überwiegende Kationenaustausch folgt dem Gesetz der Massenwirkung, wenn auch Adsorptionen beschleunigend mitwirken können; gegensinnig ist der Einfluß des Anionenaustausches auf das Potential. Weitgehend beherrscht wird die Ionenverteilung zwischen Lösung und Protoplasmamembran ferner durch das Donnan-Gleichgewicht [daher Entladung der Protoplasmamembran in starken Säure- oder Salzlösungen, verschiedene Wirkung ein- und zweiwertiger Ionen in bestimmten Konzentrationsbereichen usw.]. Während die physiko-

chemischen Erscheinungen in der Zelloberfläche in der Norm eine Anhäufung der Kationen (bzw. Zerstreuung der Anionen) der mit der Lösung gebotenen Salzionen bewirken, wobei die C_H der Lösung entscheidend mitwirkt, durch alle diese Verhältnisse also die Salz- bzw. Ionenanhäufung reguliert wird, muß die treibende Kraft für letztere Erscheinung sicher wie bisher (siehe Biochem. Z. **261**, 235, 1933; **277**, 223, 1935; **290**, 104, 1937 usw.) in der Anionenatmung gesucht werden. —r.

Lepeschkin, W. W.-Wien, **Vitalfärbung der Echinodermen-Eier und selektive Permeabilität der Protoplasmaoberfläche.** (Protoplasma **35**, 588, 1941.)

Statt die klassischen Versuche von R. Chambers und von M. Jacobs mit selektiver Aufnahme von Ammoniak und Kohlensäure durch die Plasmamembran zu erklären, möchte Verf. den Färbungsumschlag nach Injektion von NH_4Cl oder $NaHCO_3$ mit stärkerer Löslichkeit des gesamten (auch des inneren) Protoplasmas für NH_3 und CO_2 infolge Schädigung des Protoplasmas deuten. —r.

Ballentine, R., und A. K. Parpart, **Die Lipasewirkung auf die Oberfläche roter Blutkörperchen.** (J. cell. comp. Physiol. **16**, 49, 1940.)

Die Pankreaslipase spaltet im Petrolätherextrakt der roten Blutkörperchen Fettsäure von Phosphorlipoiden optimal bei p_H 5,0—5,5; die Wirkung auf die Permeabilität ist im gleichen Bereich am stärksten. Die Permeabilität für Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Glyzerin und NH_4Cl wird durch Lipasevorbehandlung bei roten Blutkörperchen des Ochsen erhöht, bei solchen des Kaninchens herabgesetzt, während die Hämolyse durch einwertige Alkohole und durch Saponin in beiden Fällen erhöht ist. Die Deutung der Versuche nimmt die entscheidende Bedeutung der Phosphorlipoide und ihrer Orientierung für die Grenzflächenstruktur an. —r.

Marquardt, H.-Freiburg/Br., **Die Röntgenpathologie der Mitose, III. Weitere Untersuchungen des Sekundäreffektes der Röntgenstrahlen auf die haploide Mitose von Bellevalia romana.** (Z. Bot. **36**, 273, 1941.)

Die sehr tief schürfenden Versuche führen unter Ablehnung der Bruchhypothese Stadler's und der Kontakthypothese Serebrovsky's zu der Annahme, daß nach der Energieabsorption eine Instabilität der Oberfläche eintritt, die entweder nach außen wirkt und bei Berührung mit einer andern Chromosomenstelle ohne Bruch zu einer Totalrestitution oder nach innen wirksam wird und zur Lösung des Chromonemaverbandes (Fragmentation) führt, d. h. bei der folgenden Mitose als Bruch oder als Partialrestitution erscheint. Aus dem Prozentsatz der Fragmentationen und den diskutierten bevorzugten Kombinationen läßt sich die Genombeschaffenheit der Tochter-(Pollen-)Kerne ermitteln und bei Kenntnis der Lebensfähigkeit bestimmter Chromosomenveränderungen auf die Häufigkeit einzelner Chromosomemutationen in der F_1 schließen; die Zahl der letzteren beträgt nur ca. 10 Proz. der nach Bestrahlung veränderten Kerne. Weitere Ergebnisse behandeln die Empfindlichkeit des Ruhekernes in verschiedenen Stadien vor der Mitose und des Zeitpunktes der Chromosomenspaltung und -veränderungen. Eine Erhöhung der Dosis von 150 auf 300 r erhöht die Restitutionsrate, beeinflußt aber die der Fragmentation nicht. —r.

Northen, H. T.-Wyoming, **Studien über die protoplasmatische Natur der Stimulation und der Anästhetika II.** (Plant Physiol. **15**, 645, 1940.)

Die Verlagerbarkeit der Choloplasten von zentrifugierter Spirogyra wird als Maß der Strukturviskosität des Protoplasmas genommen; diese wird danach durch Gleichstrom in der Nähe der Elektroden und nach längerer Durchströmung auch weiterhin herabgesetzt, aber schließlich in einem weiten anodischen und kathodischen Gebiet wiederum erhöht. Im einzelnen ist freilich die Bemühung, den Erregungsvorgang durch Verminderung der Strukturviskosität nachzuweisen, kaum restlos geglückt [man beachte nur den Befall mit Chytridium, den Einfluß von CO_2, von Narkotika, die Temperaturwirkung usw.]. Wie G. und Fr. Weber tritt Verf. für Viskositätsverminderung bei Erregung ein, während L. V. Heilbrunn eine Viskositätserhöhung behauptete [eine Viskositätsänderung bei Erregung bedarf also noch des Nachweises und die Bestimmung der Richtung jener Änderung weiterer Versuche]. —r.

Cestari, A., **Faktoren, welche die Permeabilität der Lungenalveolen für kolloide Stoffe beeinflussen.** (Arch. Fisiolog. **11**, 247, 1940.)

Verf. untersucht an Kaninchen und Hunden das Verhalten von in Tracheen eingespritzten Kolloiden. Weitgehend unabhängig von ihren sonstigen Eigenschaften werden elektronegative kolloide Farbstoffe (—) in den Alveolarzellen ausgefällt; elektropositive (+) gehen durch sie hindurch, mit Ausnahme von kolloidem Eisenhydroxyd, das wahrscheinlich in den Zellen umgeladen wird. Bei Mischungen von (—) und (+), ebenso wie bei Einspritzung von (+) nach (—), bilden sich (—) (+)-Verbindungen, die erst nach längerer Zeit unter Abgabe von (+) an das Blut zerfallen. Durch Herabsetzen der Gerinnbarkeit des Blutes oder Einbringen von Barbitursäurederivaten, Kalzium- oder Magnesiumsalzen in die Blutbahn werden (+) lange in der Lunge zurückgehalten, da, wie Verf. annimmt, die Durchlässigkeit der Alveolarmembranen für Kolloide verändert worden ist.

H. Kolbe.

Esche, vor dem, P., Hyg. Inst. Münster, **Über das Vorkommen schleimiger Colibazillen.** (Arch. Hyg. **125**, 118, 1940.)

Bei Stuhluntersuchungen finden sich Abarten der Colikolonien, die sich durch ihren Schleimgehalt auszeichnen. Die Übergänge zu normalen Kolonien sind fließend. Es zeigt sich, daß in etwa jeder vierten Stuhl- bzw. Urinprobe schleimige Kolonien gefunden wurden. Das Auftreten dieser Varianten zeigt veränderte Lebensbedingungen für Colibakterien in einem erkrankten Darm an. Bei infektiösen Darmerkrankungen, insbesondere der Ruhr, traten schleimige Colikolonien auf, die von atypischen Colibakterien gebildet wurden. H. K.

Ruska, H., 1. Med. Universitätsklinik, Berlin, **Beobachtungen über geformte Stoffwechselprodukte bei Chromobacterium prodigiosum.** (Z. Hyg. **123**, 289, 1941.)

In elektronenoptischen Aufnahmen des Chromobacterium prodigiosum finden sich neben den Bak-

terien feine Körnchen von 10 bis 30 mμ Durchmesser. Die naheliegende Annahme, daß es sich dabei um den roten Farbstoff des Bacteriums handelt, trifft nicht zu. Reagenzien, welche das Prodigiosin lösen, greifen die Körnchen nicht an, die auch in nicht farbstoffbildenden Kulturen vorkommen. In Filtrationsversuchen mit Seitz E-K, Berkefeld N und Jenaer Ganzglasbakterienfiltern G 5 auf 3 war eine Trennung von Farbstoff und Bakterien nicht möglich. Absorption des Farbstoffes im Filter war besonders bei den Ganzglasbakterienfiltern auszuschließen, die rein weiß blieben. Im farblosen Filtrat ließen sich die Körnchen nachweisen. Klatschpräparate von Prodigiosuskolonien, die mit subtiler Technik gewonnen und elektronenmikroskopisch untersucht wurden, ergaben eine Lagerung der Körnchen nahe der Bakterienzelle, so daß sie als Ausscheidungsprodukt der Zellen aufgefaßt werden. (Zur Mechanik ihrer Entstehung kann man an eine extrazelluläre Ausfällung denken, zu der die reagierenden Substanzen alle oder zum Teil von der Bakterienzelle gebildet werden. Ref.) H. K.

Ruska, H., 1. Med. Klinik, Berlin, **Über den Einfluß keimschädigender oder keimabtötender Maßnahmen auf die Bakterienstruktur.** (Z. Hyg. **123**, 294, 1941.)

Es werden unbehandelte und einer Wärme- bzw. Kältebehandlung unterworfene Bakterienzellen von Bact. coli und Strepokokken vergleichend untersucht. Trocken auf 100° erhitzte Zellen von Bact. coli zeigen eine etwas deutlicher vom Cytoplasma abgesetzte Membran. Bei in Wasser erhitzten Colibakterien zeigen sich deutlich morphologische Veränderungen. Bei einer Erwärmung auf 60° für 30 Min. kommt es zu einer Ablösung der Membran vom Cytoplasma. Nach kurzem Aufkochen häufig freiliegende Membranen und Verdichtungen des Cytoplasmas. Bei den Membranen ließen sich deutlich Faltenbildungen erkennen. Bei Streptokokken sind die Erscheinungen ähnlich. Dem entspricht die Tatsache, daß vegetative Formen der Bakterien eine Trockenerhitzung auf 100° über eine Stunde vertragen ohne abzusterben, in Wasser dagegen schon bei 62° zugrunde gehen. Es ist dies auf die irreversible Schädigung der Verbindung zwischen Cytoplasma und dem Resorptionsorgan der Zelle, der Membran zurückzuführen. Bei dem Einfluß tiefer Temperaturen zeigt es sich, daß in flüssiger Luft eingefrorene Keime nur geringfügige Veränderungen erlitten haben. Bei Colikeimen, die 24 Stunden im Eisschrank bei —5 bis 7° eingefroren waren, zeigen sich neben gut erhaltenen Zellen Membranstücke und leere Membranen mit Cytoplasmaresten. Auch hier zeigt sich, daß Kältegrade nahe bei Null durch die Ausbildung großer Eiskristalle besonders schädlich und zerstörend wirken. Auch hier muß die Kälteschädigung auf eine Zerstörung der Verbindung zwischen Cytoplasma und Membran zurückgeführt werden. Ob die Zahl der abgetöteten Keime mit der Zahl derer übereinstimmt, die eine Membranveränderung zeigen, ist noch festzustellen. Beim Virus gelingt weder mit der Temperaturbehandlung noch mit anderen Methoden ein Membrannachweis, so daß sich hier eine morphologische Trennungsmöglichkeit ergibt. H. K.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Clusius, K.-München, **Staubabscheidung durch Thermodiffusion.** (Z. VDI. Beih. Verfahrenstechnik **1941**, Nr. 2, 23.)

Staubteilchen, die sich zwischen einer warmen und einer kalten Wand befinden, wandern durch die auf der warmen Seite vermehrten Molekülstöße nach der kälteren Wand zu und können dort zur Abscheidung kommen. Das gleiche Prinzip wird bei dem Trennrohr für Isotopentrennung angewendet. Es gelingt mit einem solchen Gerät unter günstigen Bedingungen Nebelteilchen, z. B. eines SO_3-Nebels, quantitativ niederzuschlagen. H. K.

Winkel, A.-Berlin-Dahlem, **Elektrische Polarisation der Staube und ihre Bedeutung für die Elektrofilterung.** (Z. VDI. Beih. Verfahrenstechnik **1941**, Nr. 2, 25.)

Neben einer hohen elektrischen Aufladung von Staubteilchen und der dadurch bedingten hohen Wanderungsgeschwindigkeit sowie der durch die Bewegung der Gasionen hervorgerufenen Gasströmung, die gleichsinnig zu einer raschen Entstaubung führen, sind die elektrische Polarisation von Staubteilchen im elektrischen Feld und die dadurch bedingten Vorgänge wichtig. Im homogenen Feld tritt eine Verlagerung der positiven und negativen Ladungen des Einzelteilchens ein, derart, daß die positiven Ladungen des Staubteilchens sich der negativen Feldplatte zuwenden und die negativen der positiven Feldplatte. Ist das Feld inhomogen, dann wandern die Teilchen auf die größere Feldstärke zu, und zwar mit um so höherer Geschwindigkeit, je größer das Teilchen ist und damit je weiter sich die polarisierten Ladungen des Teilchens voneinander entfernt befinden.

Im homogenen elektrischen Feld treten zwischen Einzelteilchen Anziehungserscheinungen auf, die zu einer Koagulation der Teilchen in Form von Nadeln oder Stäbchen führen. Die Koagulationsgeschwindigkeit kann dabei viel tausendfach höher sein als bei nicht elektrisch beeinflußter Koagulation. Treffen Staubteilchen auf eine Elektrode, dann entstehen Inhomogenitäten des Feldes und damit erfolgt an dieser Stelle bevorzugtes Niederschlagen neuer Teilchen. Auf diese Weise können regelrechte Äste und Bäumchen aus Staubteilchen entstehen. Besonders schön zeigen Ammoniumchloridaerosole diese Erscheinung. H. K.

Remy, H.-Hamburg, **Absorption von Nebeln durch Flüssigkeit.** (Z. VDI. Beih. Verfahrenstechnik **1941**, Nr. 2, 28.)

Als besonders günstiger Versuchsnebel wird Schwefelsäurenebel angegeben. Er läßt sich bei Einhalten gleicher Versuchsbedingungen gut reproduzieren und ist praktisch isodispers. Es ergab sich, daß bei Strömungsgeschwindigkeiten bis zu 1 Lit./Min. und Verwendung einer Jenaer Glasfilterplatte der Porosität G 3 (durchschnittliche Porenweite 15—40 μ) Schwefelsäurenebel durch Wasser zu mehr als 99,9 Proz. absorbiert wird. Die Hauptabsorption erfolgt während des Durchtretens der Gasblasen durch die Flüssigkeit. Maßgebend ist die Verweilzeit in der Flüssigkeit. Nur bei gleicher Steiggeschwindigkeit der Gasblasen ist die Konzentrationsabnahme der Höhe der durchperlten Flüssigkeitsschicht verhältnisgleich. H. K.

Wolf, K., und H. Rumpf-Ludwigshafen a. Rh., **Sichtwirkung einer ebenen spiralförmigen Luftströmung.** (Z. VDI. Beih. Verfahrenstechnik **1941**, Nr. 2, 29.)

Bei dem normalen Windsichtverfahren wirken sich die Schwerkraft und die Reibung zwischen den einzelnen Teilchen und dem sichtenden Luftstrom entgegen. Ersetzt man die unveränderliche Schwerkraft, die auf die einzelnen Teilchen wirkt, durch die Zentrifugalkraft dadurch, daß man in einem Sichter eine spiralig von außen nach innen laufende Luftströmung hervorruft, so kommt man durch die verschiedenen variablen Faktoren zu einer Verschärfung der Trennmöglichkeit bis herab zu sehr feinen Korngrößen. Neben einer Besprechung der physikalischen Grundlagen werden die Einflüsse der Veränderung einzelner Versuchsbedingungen besprochen und die hervorragende Sichtwirkung an Hand instruktiver Mikrophotographien demonstriert; Objekte sind gemahlener Quarz, Weichholzmehl, Zinkoxyd, Zinkstaub sowie ein als sprödes Zwischenprodukt bezeichnetes Material. H. K.

Ficai, C., **Eine Methode zur Bestimmung der vernebelnden Eigenschaften von künstlichem Nebel und Rauch.** (Riv. d'artiglieria e genio **1938**.)

Mit einem näher beschriebenen Apparat werden die vernebelnden Eigenschaften von Rauch- und Nebelstoffen nach drei Gesichtspunkten untersucht: I. die Lichtabsorption; II. die Lichtzerstreuung; III. die Umrißverwischende Eigenschaft der Stoffe.

Zahlreiche Messungen ergeben: 1. I ist allein kein genügendes Maß für die vernebelnden Eigenschaften eines Nebels oder Rauches. 2. III einiger Nebel- und Rauchstoffe überwiegen über I und ändern sich in Funktion der gewichtsmäßigen Nebelstoffkonzentration in der Luft. 3. Es wird bestätigt, daß sich die vernebelnden Eigenschaften mit der Luftfeuchtigkeit ändern. 4. Die angewandte Methode ist geeignet zur objektiven Bestimmung der untersuchten vernebelnden Eigenschaften. H. Kolbe.

b) Metallurgie.

Schikorr, G.-Dahlem, **Das atmosphärische Rosten.** (Korrosion Metallschutz **17**, 305, 1941.)

Versuche an senkrecht hängenden Eisenplättchen. Die Rostbildung steigt mit dem Gehalt der Atmosphäre an schwefliger Säure. Rost kann Rosten befördern. Diese alte Behauptung kann dann zutreffen, wenn die erste Rostschicht aus der Atmosphäre S-Verbindungen aufsaugt. Letztere werden zu aggressiver H_2SO_4 oxydiert. Bei länger dauernden Versuchen kann aber eine Rostschicht — wohl rein durch Abschirmung — rostschützend wirken. Versuche in Meeresnähe sind wegen des NaCl-Gehaltes der Nebel nicht mit denen in einer Stadt des Binnenlandes zu vergleichen.

Bei einem Cu- oder P-Gehalt des Eisens könnte man an eine Schutzschicht wie beim reinen Cu oder an eine solche wie beim Phosphatieren denken. Die Wirksamkeit von schon 0,2 Proz. Cu oder 0,07 Proz. P macht aber diese Deutung noch unsicher.

[Über den mit der Jahreszeit und dem Wochentag wechselnden SO_2-Gehalt der Atmosphäre vgl. auch W. J. Youden, Chem. Zbl. **1941** II, 2475.] R. E. Lg.

Yamaguchi, Sh., **Elektronenbeugung und die Oberflächenstruktur der säurefesten Legierung: Ferrosilizium Duriron in Schwefelsäure.** (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res., Tokyo **38**, 409, 1941.)

Beim Herauslösen des Fe aus der Oberfläche hinterbleibt eine dichte Schicht aus fast reinem Si, die oberflächlich zu SiO_2 oxydiert. Letzteres tritt in Form von α-Christobalit auf. R. E. Lg.

Sauerwald, F.-Bitterfeld, **Der heutige Stand der Metallkeramik (Pulvermetallurgie).** (Metallwirtschaft **20**, 649, 1941.)

Liegen nur trockene Metallpulver vor, so sollte man von Fritten sprechen, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Flüssigkeit dagegen von Sintern.

Bei den metallkeramischen Körpern hängt die Härte nicht nur vom Verformungswiderstand ab, sondern auch von der Porigkeit. — Die besten Eigenschaften werden nicht durch höchste, sondern durch optimale Werte von Druck, Temperatur und Dauer des Pressens erzielt. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Warren, B. E., **Röntgen-Diffraktion-Untersuchung der Glasstruktur.** (Chem. Rev. **26**, 237, 1940.)

Die Elementarzelle des Cristobalits ist 7,0 Å. Die im Quarzglas gefundene Größe der Cristobalitteilchen unterscheidet sich mit 7,7 Å kaum davon. Deshalb kann man hier noch nicht von Kristalliten sprechen. Im Silikagel sind dagegen Kristallite von 10 bis 100 Å vorhanden.

Wie bei Zachariasen erfordert die Fähigkeit einer anorganischen Verbindung zur Glasbildung die Zugehörigkeit des betreffenden Anions zu nur zwei Kationen. Die Beweglichkeit genügt dann zur Herbeiführung einer Unregelmäßigkeit der Vernetzung. Ähnliche Beziehungen zwischen benachbarten Molekülen werden auch bei glasig erstarrenden organischen Stoffen vorhanden sein.

[In einer Glastechn. Ber. **19**, 334, 1941 referierten Arbeit von N. S. Shishakov wird wieder eine Kristallit-Theorie des Quarzglases der Ansicht von Zachariasen-Warren entgegengestellt. Es handele sich um zweidimensional ebene [Si—O—]-Gruppen. — A. Dietzel weist darauf auf das Fehlen eines Richtungseffektes an Quarzglasflächen hin. Bei blättchenförmigen Kristalliten müsse ein solcher vorhanden sein.] R. E. Lg.

Ganzenmüller, W.-Tübingen, **Johann Kunkel, ein Glasmacher und -forscher zur Barockzeit.** (Glastechn. Ber. **19**, 325, 1941.)

Sein Goldrubinglas war nicht das erste. Kunkel hat die ältere Vorschrift von Neri als unbrauchbar erklärt. Bei der späteren Nachprüfung durch E. Zschimmer (1930) hat sich Neri's Vorschrift aber bewährt. Auch Orschall hatte bereits 1668 Goldrubinglas hergestellt. Kunkel's Verdienst besteht aber in der langwierigen Ausarbeitung eines technisch brauchbaren Verfahrens zur Herstellung von Hohlglas daraus. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Ptschelin, A., **Der Einfluß der Fettungsmittel auf die physikalisch-mechanischen und strukturellen Eigenschaften der pflanzlich gegerbten Lederfaser.** (Collegium **1941**, 295.)

Je nach der Äscherungs- und Gerbungsart zeigen die ursprünglich 60 bis 180 μ dicken Kollagenbündel verschiedene Grade der Aufspaltung. Diese kann zwischen 3 und 90 μ schwanken. Chromgerbung spaltet mehr als pflanzliche Gerbung. Die Spaltungswirkung der emulgierenden Öle und Trane ist erheblich größer als die der Mineralöle. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Götze, K., und A. Reiff, Chem. Fabrik Stockhausen & Co., **Über die Reaktion Zellulose-Formaldehyd. II.** (Zellwolle, Kunstseide, Seide **46**, 331, 1941.)

Bei der Unempfindlichmachung der Hydratzellulose gegen Quellung in Wasser ist zu unterscheiden zwischen einer Anlagerung von polymerisiertem CH_2O an die Faser, wobei das CH_2O durch 5stündige Behandlung mit 10 Proz. NaOH abgepalten werden kann, und einer Bindung des CH_2O an reine α-Zellulose und auch an einige Verunreinigungen vom Kohlehydrattypus. Durch steigende CH_2O-Konzentration wird besonders der letztere Anteil erhöht. Dieser Anteil steigt auch bei Erhöhung des (aus Gründen der Geheimhaltung noch nicht genannten) Katalysators. Wegen seiner sauren Natur kann das aber zur Faserschädigung führen. Beides gilt auch für steigende Trockentemperatur.

Die Verminderung des Quellvermögens der Faser nimmt kaum noch zu, wenn die Faser 1 Proz. CH_2O-Gehalt erreicht hat. Für die Praxis genügt schon die Hälfte. Dabei ist es gleichgültig, auf welche Weise der höhere CH_2O-Gehalt in der Faser erreicht wurde. Die Quellungsverminderung ist wahrscheinlich bedingt durch Bildung von Oxymethylenbrücken zwischen benachbarten Zelluloseketten. — Die verschiedenen Zellulosearten nehmen unter sonst gleichen Bedingungen verschiedene CH_2O-Mengen auf und verändern deshalb auch verschieden ihr Quellvermögen. R. E. Lg.

Franz, E., **Neue synthetische Spinnfasern und Verbesserungsmöglichkeiten an den Zellulosefasern.** (V. D. I. Z. **85**, 604, 1941.)

Obwohl für die zukünftige Zelluloseversorgung mit einer Verknappung an Fichten-, Kiefern- und Buchenholz nicht zu rechnen ist, erscheint es zweckmäßig, zur Zellulosegewinnung, noch mehr als bisher, schnellwüchsige Pflanzen, wie Kartoffelkraut, Schilf und besonders gezüchtete Pappeln, heranzuziehen. — Für viele spezielle Verwendungszwecke ist es möglich, anstatt von Zellulosefasern auch vollsynthetische Fasern, z. B. Nylonfaser aus Polyamiden, oder Thiozell, eine neue Faser auf Eiweißgrundlage, die ähnlich wie Wolle Schwefel im Molekül enthält, heranzuziehen. — Als wichtigstes Arbeitsgebiet bleibt aber nach wie vor eine Verbesserung und Veredlung der Zellulosefasern. Verf. verweist besonders auf die Möglichkeit von Brückenbildungen durch Formaldehyd, höhere Dialdehyde und Disulfide. Ferner ist es möglich, durch Ummantelung der Faser den inneren Kern zu schützen und die Außenschicht in ihrer Beständigkeit gegen Wasser und Alkalien weitgehend zu verbessern. W. G. Be.

Plötze, E.-Freiburg i. Br., **Systematische röntgenographische Untersuchungen an polymerhomologen Reihen von Zellulosefasern.** (Naturwiss. **29**, 707, 1941.)

Aus Vermessungen an polymerhomologen Reihen von Baumwolle und Ramie wird gefolgert, daß innerhalb der Meßgenauigkeit keine Veränderungen in den Röntgendiagrammen (Gitterkonstanten, Kristallitorientierungen und -größen) eintreten, so daß keine Aufschlüsse über Dimensionen der Makromoleküle möglich sind, sondern lediglich über die Kristallitgrößen. Daß letztere bei den Abbauprozessen kristallographisch nicht verändert werden, steht in guter Übereinstimmung mit Modellvorstellungen von O. Kratky (Kolloid-Z. **84**, 152) und von A. Frey-Wyssling (siehe Kolloid-Z. **78**, 122). —r.

Heß, K., und H. Kiessig, **Zur Kenntnis der Hochtemperatur-Modifikation der Cellulose (Cellulose IV).** (Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 235, 1941.)

Zellulosepräparate, deren Gitter durch Schwingmühlen zerstört sind, liefern beim Erhitzen in Wasser oder Glyzerin auf 200° eine Zellulosemodifikation (Hochtemperaturzellulose oder Cell IV), deren Gitter mit dem des von Hutino und Sakurada sowie von Kubo beobachteten Umwandlungsproduktes übereinstimmt, das durch Behandeln von merzerisierten Zellulosefasern in Wasser oder Glyzerin bei 250° gewonnen wird. Es werden die Gitterabstände bestimmt und mit denen der nativen Zellulose verglichen. Die Annahme der genannten Autoren, daß diese Zellulosemodifikation in der Natur vorkommt, wird von den Verfassern dieses Artikels widerlegt. K. Hoffm.

Kubo, T., **Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose. V.** (J. Soc. chem. Ind. Japan **43**, 85 B., 1940.)

Die sich im Röntgendiagramm zeigende Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose beim Erhitzen in Glyzerin zeigt bei sehr rascher Abkühlung keine Unterschiede gegenüber langsamer Abkühlung. Teilweise Rückverwandlung in Hydratzellulose war also bei den früheren langsamen Abkühlungen nicht eingetreten. Dennoch wird eine höhere Stabilität der natürlichen Zellulose bei höherer Temperatur angenommen. Für Hydratzellulose soll sie bei tiefer Temperatur niedriger sein. [Versuche über Hydratzellulose-Bildung bei viel tieferen Temperaturen fehlen noch.] R. E. Lg.

Kraus, A., **Nitrozelluloselacke für besondere Verwendungszwecke.** (Nitrozellulose **12**, 106, 1941.)

Mit dem Rührwerk lassen sich Emulsionen von Nitrolacken (etwa 70 Teile) in Wasser (etwa 30 Teile) herstellen, wenn in den Lösemitteln des Lacks wasserlösliche Anteile (fast) fehlen. Eine folgende Homogenisierung ist nützlich. Als Emulgatoren können Seifen, Türkischrotöl, Triäthanolamin, Methylzellulose, Gelatine, Kasein verwandt werden. Pigmente sollten erst der fertigen Emulsion zugesetzt werden. R. E. Lg.

Haller, R.-Riehen (Schweiz), **Über das Auflösen von Zellulose in Neutralsalzen.** (Klepzigs Text.-Z. **44**, 645, 1941.)

Die von P. v. Weimarn behauptete „Löslichkeit" von Zellulose in konzentrierten Neutralsalzlösungen ist mehrfach angezweifelt worden. Der Begriff „Löslichkeit" ist hier zu weit gefaßt. In 100 g gesättigter LiCl-Lösung bleiben bei 160° C von 1,5 g nur 0,5 g in fester Form zurück. Die verschwundenen 0,7 g sind aber hydrolytisch aufgespalten. R. E. Lg.

Krüger, D., **Die Methylenblauaufnahme durch Zellulose.** (Klepzigs Text.-Z. **44**, 647, 1941.)

Durch starke Verdünnung (0,001 proz.) wird die Lichtabsorption einer Methylenblaulösung erheblich verschoben. Diese gleiche Veränderung tritt bei Anfärbung von Zellulose ein. Die vielfach versuchte Berechnung der Oberfläche der Zellulose aus der Methylenblau-Aufnahme wird dadurch unmöglich. Die Anlagerung an die Zellulose begünstigt die Entstehung von Doppelionen. Man kann deshalb nicht von einer einmolekularen Adsorptionsschicht sprechen.

Die Methylenblau-Aufnahme beruht auf einer Salzbildung mit den Karboxylgruppen. Bei Versuchen mit verschieden weit abgebauten Zellulosen ergibt sich eine Übereinstimmung zwischen der nach anderen Verfahren ermittelten sauren Gruppen und dem Methylenblau-Bindungsvermögen. R. E. Lg.

Brecht, W., und E. Liebert-Darmstadt, **Über das Beschreiben von Papier mit Tinte.** (Papier-Fabrikant **39**, 169, 1941.)

Vorarbeiten zu einem Meßverfahren, das Bedeutung für die Beurteilung neuer Leimverfahren haben kann. Unter der Voraussetzung, daß das Papier von der Feder um so weniger beansprucht wird, je weniger Tinte zur Erreichung der gewünschten Strichbreite notwendig ist, sind harte breite Federn am besten, spitze weiche am schlechtesten.
R. E. Lg.

Wenzl, H.-Charlottenburg, **Über die Verwendung von Natriumchlorit bei der Zellstoffbleiche.** (Papier-Fabrikant **39**, 177, 1941.)

Empfehlung besonders für oxydationsempfindliche Zellstoffe, auch in Verbindung mit Chlor und Hypochlorit. R. E. Lg.

Jayme, G., und S. Mo-Darmstadt, **Über die Herstellung eines gebleichten Sulfatzellstoffes höchster Festigkeit mittels Natriumchlorit.** (Papier-Fabrikant **39**, 193, 1941.)

Weiterer Ausbau des in Amerika schon technisch angewandten Verfahrens. Bei einem ligninreichen Fichtensulfatzellstoff wurde ein hoher Weißgehalt erhalten. Die durchschnittliche Festigkeit war 71 Proz. höher als beim ungebleichten. Diese bisher höchste bei einem Zellstoff erhaltene Festigkeitsvermehrung und auch die Viskosität beweisen, daß bei dieser Entlignierung kein Abbau der Zellulose stattfindet.
R. E. Lg.

Brecht, W., und A. Prydz-Darmstadt, **Einflüsse des Frostes auf Halbstoffe und Papier.** (Papier-Fabrikant **39**, 209, 1941.)

Bekannt war, daß die dem Frost ausgesetzten nassen Faserstoffe röscher wurden, d. h. sich verhielten, als seien sie weniger gemahlen worden. Dadurch werden sie voluminöser, saugfähiger und brauchen zur Papierherstellung mehr Leim. Dies wurde bestätigt. Das Ausmaß der Wirkungen ist bei verschiedenen Faserstoffen verschieden groß.

Man hatte bisher die Deutung versucht: Durch die Eiskristallbildung platzen die Faserwände und es platzen Fibrillen los. Das würde die Verminderung der Faserfestigkeit verständlich machen, nicht aber die Verminderung des Mahlgrades. Denn Fibrillierung bedeutet Oberflächenvergrößerung, damit Zunahme der Adsorptionen. Da der „Mahlgrad" auch hier nach der Schnelligkeit des Ablaufens von Durchtränkungswasser bestimmt wird, sollte man nach Fibrillierung eine Verlangsamung des Ablaufs erwarten, während das Umgekehrte der Fall war.

Deshalb wird angenommen, „daß nur das in den gröberen Poren und Kanälen locker sitzende Wasser gefriert". Diese Räume werden dadurch vergrößert. Zu einer Sprengung und Fibrillierung der umgebenden Häutchen und Wände braucht es jedoch nicht zu kommen, da sie wegen ihres Gehaltes an adsorptiv gebundenem und deshalb (bei —25° C) nicht gefrorenen Wassers biegsam sind und dem Kristalldruck nachgeben. Diese Wände werden dabei verdichtet. was sich auch nach dem Auftauen erhält, so daß dann die Oberfläche nicht größer, sondern kleiner ist. Deshalb erfolgt die Entwässerung rascher.

Während die Zellstoffe mehr als 80 Proz. Feuchtigkeit enthielten, war die der untersuchten fertigen Papiere nur 5—8 Proz. Nach mehrfacher Abkühlung auf —25° C waren keine wesentlichen Unterschiede aufgetreten. Die geringe Abnahme der Reißlänge und des Berstwiderstandes sowie die geringe Zunahme der Falzzahl und Dehnung sind wohl allein darauf zurückzuführen, daß die Papiere bei der Frostprobe noch etwas mehr Feuchtigkeit aufgenommen hatten.
R. E. Lg.

Schulte, A.-Mainz, **Die Ausnutzung des Frostes in der alten Papiermacherei.** (Papier-Fabrikant **39**, 236, 1941.)

Gefrieren des Halbstoffs brachte eine höhere Weiße, die wohl optisch (höherer Luftgehalt) bedingt war. Bei Filtrierpapieren stieg die Saugfähigkeit dadurch um 25 Proz. Es wird die Frage gestellt, ob sich bei der hohen Ausbildung der Kältetechnik die günstigen Wirkungen des Frostes auch bei der Herstellung von Maschinenpapier ausnutzen lassen.
R. E. Lg.

Shaw, V. L., **Das Verhalten des Papiers bei der Fabrikation.** (Paper Ind. **22**, 496, 1940.)

Bei der Berührung der Feuchtigkeitsabgabe des Papiers an eine Atmosphäre von bestimmter relativer Feuchtigkeit muß die Temperatur des Papiers beachtet werden. Denn die Verdunstung hängt ab von der Temperatur der Luft, welche dem Papier unmittelbar anliegt.

Welligwerden des Papiers kann dadurch bedingt sein, daß das Papier, z. B. infolge Absinken von Füllstoffen auf dem Sieb, auf der Ober- und Unterseite verschiedene Dichte hat. R. E. Lg.

Shaw, V. L., **Luftkonditionierung kontrolliert das Verhalten des Papiers.** (Paper Industry **1940**, 563.)

Sowohl beim Einbringen eines wärmeren Papierstapels in einen kühleren Raum wie auch im umge-

kehrten Fall kommt es durch Feuchtigkeitsverschiebungen zu einem verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt der Ränder und der Mitten der Bogen. Das führt zu Spannungen und Runzelungen. — Für diese Feuchtigkeitsverschiebungen ist nicht Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt des Gesamtraums verantwortlich, sondern derjenigen einer dünnen Luftschicht um den Papierstapel. Durch seine andere Temperatur wird seine realtive Feuchtigkeit anders als die des Gesamtraums. — Papiere, die auf der Papiermaschine oder durch Nachbehandlung eine verschiedene Dichtigkeit auf der Ober- und Unterseite erhalten haben, neigen in ungeeignetem Kleinklima besonders zum Unebenliegen. Denn die weniger dichte Seite gibt die Feuchtigkeit rascher ab. R. E. Lg.

Hock, C.W., R. C. Ramsay und M. Harris, **Mikroskopische Studie der Baumwollfaser.** (J. Res. Nat. Bur. Stand. **26**, 93, 1941.)

Spiralig orientierte Zellulosefibrillen bilden die Sekundärwand der Baumwollfaser. Darum liegt die dünne Primärwand aus gekreuzten Zellulosefibrillen, die in eine Membran aus Wachs und Pektinstoffen eingebettet sind. Die beiden letzteren füllen mit einigen degenerierten Protoplasmaresten das Lumen der Faser. R. E. Lg.

Meyer, K. H., und A. J. A. van der Wyk-Genf, **Über den Feinbau der Zellulosefaser.** (Z. Elektrochem. **47**, 353, 1941.)

Das Problem des submikroskopischen Feinbaues der Zellulosefaser ist noch immer nicht gelöst. Alle Forscher stimmen darin überein, daß die Zellulose aus Hauptvalenzketten von Glukoseresten in glukosidischer Bindung besteht.

Es werden die technischen, physikalischen und botanischen Untersuchungsergebnisse über den Feinbau der Zellulosefaser diskutiert. In Anlehnung an die Schemen von Kratky und Frey-Wyssling wird hier ein Bild über den Feinbau der trockenen Bastfaser entworfen. Man kann annehmen, daß die Hauptvalenzketten in der Faser eng gepackt parallel zur Achse liegen und zum größten Teil lang gestreckte, dünne, gittermäßig geordnete Bereiche bilden. Die Packung ist jedoch durch Lockerstellen unterbrochen, und zwar derart, daß eine fibrilläre Textur entsteht. Es ist möglich, daß die Ebenen der Glukose in bestimmter Weise zur Zellwand orientiert sind. W. G. Be.

Marschall, A.-Zehlendorf, **Beitrag zur Untersuchung an Zellulosen.** (Jentgen's Kunstseide u. Zellwolle **1941**, 160.)

Untersuchungen, ob es möglich ist, Zellulosen, welche verschiedene chemische Behandlungen durchgemacht haben, durch ihr Löslichkeits- und Quellungsverhalten zu kennzeichnen, um damit der Frage des grundsätzlichen Unterschiedes zwischen nativer Faser und künstlicher Hydratzellulosefaser näherzukommen.

Reine Oxydation erhöht die Quellung und Löslichkeit in Alkali, vermindert die Wasserquellung. Hydrolytischer Abbau, z. B. durch verdünnte H_2SO_4 verändert die Alkaliquellung kaum, erhöht die Wasserquellung. Azetolytischer Abbau erhöht die Löslichkeiten in Alkali und in Ameisensäure—$CaCl_2$. — Das letztere Reagens kennzeichnet bei fast allen Abbaureaktionen am besten den nativen Ursprung des Materials. R. E. Lg.

Houtz, C. C., und D. A. Mc Lean-New York, Bell Tel. Lab., **Die Adsorptionswärme von Wasser an Papier.** (J. physic. Chem. **45**, 111, 1941.)

Trocknes oder fast trocknes mehrtägiges Erhitzen von Leinen- oder Kraftzellstoffpapier auf 100—150° C vermindert die Adsorption von Wasserdampf erheblich. [In der Hauptsache ist das wohl auf eine irreversible Verhornung der Fasern zurückzuführen, wie sie auch beim Altern von ungeleimten Papieren auftritt. Sollte aber bei der Leimung jener Papiere Tierleim mitverwendet worden sein, so ist auch dessen Verminderung des Quellungsvermögens in Rechnung zu setzen. Ref.] R. E. Lg.

Skark, E.W. L.-Ludwigshafen, I. G., **Über eine neue Methode des Weißfärbens.** (Zellstoff u. Papier **21**, 158, 1941.)

Das im UV. stark bläulichweiß luminiszierende Ultrasan wird der Holländermasse zugegeben. Es wird von der (inkrustanfreien) Zellulosefaser so stark adsorbiert, daß ein Abfließen auf dem Sieb [oder ein Ausziehen beim nachträglichen Waschen des Papiers] nicht eintritt. Das im Tageslicht und in vielen künstlichen Lichtquellen enthaltene UV. wirkt so, wie wenn man das Papier bei etwas hellerem Licht betrachtete. [Es ist wahrscheinlich etwas Vorsicht geboten bei der Übertragung der im hellen Licht des Weißzählers gewonnenen Zahlen auf das diffuse Tageslicht. Ref.] R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Paleni, A.-Genova-Rivarolo, **Der Einfluß der Erden (Bleicherden) und Aktivkohlen auf Öle. Seine Bewertung.** (La Chimica e l'Industria **23**, 87, 1941.)

Bei der Entfärbung organischer Flüssigkeiten unterscheidet man Stoffe, die die Farbkörper bleichen (Oxydationsmittel beim Farbstoff des Palmöles), die Entfernung ungesättigter Anteile im Erdöl mittels Schwefelsäure oder der gefärbten Anteile des Baumwollsaatöls durch NaOH und endlich die adsorptive Entfärbung der pflanzlichen Öle durch Bleicherden oder Aktivkohlen. Es wird eine genaue Vorschrift mitgeteilt, wie man das warme Öl mit Bleicherde oder Kohle behandelt und gravimetrisch die nicht-öligen Bestandteile bestimmt im Verhältnis einmal zum Öl selbst und dann zu den Bleicherden oder der Kohle, die man zugesetzt hat. Dies ergibt einen Wert, der für den Gang der technischen Operation wesentlich ist. Die optische Methode, die Farbtonänderung messend zu verfolgen, ist auch von Interesse, aber sie sagt über die quantitative Bewertung der Bleichwirkung nichts so Endgültiges aus wie die gewichtsmäßige Erfassung der durch Adsorption beseitigten nichtöligen Bestandteile. Pr.

Kraus, A.-Reinsdorfwerke bei Wittenberg, **Über die Beziehungen zwischen dem chemischen Bau und dem Verhalten der Weichmacher in Nitrozelluloselacken.** (Chem.-Ztg. **65**, 45, 1941.)

Nach Besprechung der verschiedenen Weichmacher mit verschieden hoher Wirksamkeit wird im einzelnen dargestellt, wie die chemische Konstitution sich auf die Eigenschaften auswirkt. Aliphatische Verbindungen mit langer C-Kette verursachen hohe Dehnbarkeit, sie sind kältebeständig, vergilben kaum,

sind aber wegen ihrer Empfindlichkeit gegen ultraviolettes Licht nicht wetterfest. Aromatische Reste ergeben Lacke geringerer Dehnbarkeit und Kältefestigkeit, die Neigung zum Vergilben steigt, die Reißfestigkeit und Beständigkeit gegen ultraviolettes Licht sind dagegen erhöht. Doppelbindungen in offenen Ketten verringern die Dehnbarkeit; in aliphatischen und aromatischen Verbindungen erhöhen sie die Beständigkeit gegen ultraviolettes Licht.

Pr.

Kleinert, Th.-Wien, **Synthetisches Glyzerin.** (Chemiker-Ztg. **65**, 217, 1941.)

Verf. gibt eine Zusammenstellung der bekannten Verfahren zur Synthese von Glyzerin. Als Rohstoffe stehen Erdölparaffine oder Kohlenwasserstoffe der Kohlenoxydhydrierung in genügender Menge zur Verfügung. Zunächst wird aus Propan bzw. Propylen, das leicht durch Dehydrierung von Propan gewonnen werden kann, durch Chlorierung Allylchlorid hergestellt. Dabei wird die grundlegende Feststellung nutzbar gemacht, daß bei der Einwirkung von Halogen auf Olefine im Temperaturbereich von 300—600° vorwiegend keine Addition, sondern Substitution erfolgt, wobei hauptsächlich ungesättigte Monohalide vom Allyltypus entstehen. Aus Propylen erhält man durch thermische Chlorierung bei 500° C 74 Proz. ungesättigte Monohalide, enthaltend 96 Proz. Allylchlorid. Man kann aber auch Allylchlorid direkt durch Chlorierung von Propan, Propylchlorid oder Mischungen desselben erhalten, wobei zweckmäßig in Gegenwart von Katalysatoren gearbeitet wird. Als solche dienen vorzugsweise Metalle und Metall-Legierungen, die gegen Salzsäure beständig sind und eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzen. — Durch Chloranlagerung entsteht aus Allylchlorid das 1, 2, 3-Trichlorpropan, das durch alkalische Hydrolyse oder im Dampfzustand mittels Wasserdampf bei 550—850° C in Gegenwart von Katalysatoren in Glyzerin übergeführt werden kann. — Es ist aber auch möglich, Glyzerin durch alkalische Hydrolyse von Chlorhydrinen zu erhalten, die z. B. durch direktes Einleiten von Chlor in eine Mischung von Allylchlorid mit einer wässerigen Dichlorhydrinlösung erhalten werden können.

W. G. Be.

Pragst-W.-Berlin, **Über weitere Messungen am Schmierstoffilm und über die Entwicklung einer neuartigen Ölschmierung für Automobilgetriebe.** (Öl u. Kohle **37**, 575, 1941.)

Es wird ein verbessertes Verfahren zur elektrischen Messung an Schmierstoffen zur Ermittlung der Verschleißgefahr beschrieben und gezeigt, daß die Verschleißverhältnisse des Meßgerätes mit denen des praktischen Fahrbetriebes fast identisch sind. In Übereinstimmung mit den in der Praxis gemachten Erfahrungen konnte gefunden werden, daß sich Öl—Fett-Gemische hinsichtlich ihrer Verschleißhinderung sehr ungünstig verhalten und daher zur Schmierung von Getrieben wenig geeignet erscheinen.

Verf. zeigt ferner, daß die im Getriebekasten eines Kraftfahrzeugs auftretenden Öltemperaturen hauptsächlich durch Schleuderwärme des Öls entstehen. Es wird eine neuartige Getriebeform beschrieben, bei der das Auftreten dieser Schleuderwärme vermieden werden soll, das Öl also bei niedrigen Temperaturen und bei günstigsten Verschleißverhältnissen zur Anwendung kommt.

W. G. Be.

Vellinger, E., und B. Thomas, **Über die Ultraviolettspektren von Paraffinen und Vaselinen.** (C. R. Acad. Sci. **210**, 296, 1940.)

Es konnte gefunden werden, daß die kristallinischen Paraffine und die Vaseline einen gewissen Anteil an Kohlenwasserstoffen enthalten, die im Ultravioeltten adsorbieren. Verff. vermuten, daß es sich um solche aromatischer Konstiution handelt, die mehr oder weniger stark substituiert sind.

W. G. Be.

Gehm, G., **Die Prüfung von Waschmitteln auf ihre Waschwirkung.** (Seifensieder-Ztg. **68**, 159, 170, 181, 1941.)

Bei der Beurteilung eines neuen Waschmittels ist neben der Prüfung der Waschwirkung, auch die Einwirkung auf das Gewebe, der Aschegehalt des Gewebes und die chemische Zusammensetzung des Produktes von ausschlaggebender Bedeutung. Es wird zur Prüfung von Waschmitteln auf ihre Waschwirkung die Verwendung von künstlich verschwitzten Gewebestreifen empfohlen, die chemisch und mechanisch, z. B. durch Walzen mit einer Gummiwalze, mit der Waschlauge behandelt werden. Die durch das Waschen hervorgerufene Aufhellung wird zweckmäßig mit Hilfe eines Pulfrich-Photometers oder photoelektrischen Reflexionsmessers ermittelt.

W. G. Be.

Schmidt, A. W., V. Schocker und K. Eberlein-München, **Über physikalische Daten von 1-Olefinen und n-Paraffinen.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 1313, 1941.)

Es werden die Olefine: Nonen-(1), Decen-(1), Undecen-(1), Dodecen-(1), Tridecen-(1), Pentadecen-(1), Heptadecen-(1) und Heneikosan-(1) sowie die n-Paraffine: n-Octan, n-Undecan, n-Tridecan, n-Hepradecan, n-Heneikosan, n-Hexakosan und n-Triakontan synthetisiert, analysiert und die physikalischen Daten, wie Mol-Gewicht, Siedepunkt, Schmelzpunkt, Dichte und Brechungsexponent neu bestimmt, in Tabellen aufgetragen und mit den bekannten Literaturwerten verglichen. Es war Verff. möglich, einige Korrekturen an den Literaturwerten anzubringen. Da die gefundenen Werte bei graphischer Auftragung durchweg sehr gut auf dem entsprechenden Kurvenast liegen, während die Literaturwerte teils stark abweichen, glauben Verff. für ihre Ergebnisse einen größeren Anspruch auf Genauigkeit erheben zu können.

Abschließend wird das Viskositäts-Temperatur-Verhalten der dargestellten 1-Olefine und n-Paraffine untersucht, wobei sich wieder ein paralleles Verhalten der von den Verff. synthetisierten Körper zeigt.

W. G. Be.

Schmidt, A. W., und C. Hartmann-München, **Über physikalische Daten von 1,1-Diphenylalkenen, 1,1-Diphenylalkanen und 1,1,ω,ω-Tetraphenylalkenen.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 1325, 1941.)

Im Rahmen der Arbeiten des einen der Verff. (Schmidt) über chemische Konstitution und das Viskositäts-Temperatur-Verhalten wurden mehrere Glieder aus den Reihen der 1,1-Diphenylalkene und der 1,1-Diphenylalkane nach Grignard aus Phenylmagnesiumbromid und den Methylestern der Mono- bzw. Dikarbonsäuren dargestellt, dann wurde über Natrium getrocknet und mehrmals destilliert. Für die Hydrierung der Doppelbindungen erwies sich Palladium auf Bariumsulfat in ätherischer bzw. alkoholi-

scher Lösung als besonders wirksam. Von den so dargestellten Kohlenwasserstoffen wurden das CH-Verhältnis, die Siedepunkte, Schmelzpunkte, die Dichten, Brechungen und die Mol-Refraktionen bestimmt, die dann tabellarisch und graphisch zusammengestellt wurden.

Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur wurde an diesen Stoffen im Ubbelohde-Viskosimeter gemessen, wobei sich zeigte, daß die Viskositäts-Temperatur-Kurve mit zunehmender Seitenkette stetig flacher wird. Ferner konnte gefunden werden, daß sich der Einfluß der Hydrierung der Doppelbindung in der Seitenkette in einer Herabsetzung der Viskosität äußert.

Die 1,1,ω,ω-Tetraphenylalkene wurden auf dem gleichen Weg wie die Diphenylalkene dargestellt, sie ließen sich aber nur schlecht umkristallisieren. Auch an diesen Produkten wurden die Schmelzprodukte, das Mol-Gewicht und der CH-Gehalt ermittelt.

W. G. Be.

Weber, Karl, und Marijan Rac-Zagreb, Kroatien, **Die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf das Trocknen des Leinöls.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 1332, 1941.)

Es ist bereits bekannt, daß das autoxydative Trocknen des Leinöls durch Amine und ähnliche Stoffe gehemmt wird. Die Tatsache, daß sich ein rasch trocknender Leinölfirnis, dem auch Sikkative zugesetzt sein können, weitgehend verschlechtert, wenn er als Anstrich mit einem Farbstoff verwendet wird, der Autoxydationen gegenüber als Inhibitor wirkt, ist noch wenig untersucht worden.

Es wurden deshalb unter Lichtabschluß Versuche durchgeführt, die Aufschluß über die Inhibitorwirkung verschiedener Farbstoffzusätze beim autoxydativen Trocknen käuflichen Leinöls gestatten sollten, wobei diesem als Sikkativ Bleimennige zugesetzt wurde. Es konnte gefunden werden, daß vorwiegend reduzierende Farbstoffe eine hemmende Wirkung auf die Autoxydation ausüben. Die Autoxydation wird durch einen Farbstoff um so stärker gehemmt, je schwerer dieser reduzierbar ist, sein Normalredoxpotential also stark negativ ist. Verff. glauben sogar auf eine quantitative Beziehung zwischen der Reduzierbarkeit und der hemmenden Wirkung schließen zu können.

Bei Belichtung und bei Anwesenheit anderer prooxydativer Stoffe können sich besonders in quantitativer Beziehung leicht andere Verhältnisse ergeben, worauf abschließend verwiesen wird.

W. G. Be.

Heß, K., H. Kießig und W. Philippoff-Berlin-Dahlem, **Über weitere Ergebnisse röntgenographischer und viskosimetrischer Untersuchungen an Seifenlösungen.** (Fette u. Seifen **48**, 377, 1941.)

Von Heß und Mitarbeitern, sowie von Stauff, wurden erstmalig röntgenographische Methoden für Untersuchungen über den Feinbau von Seifenlösungen und Lösungen seifenähnlicher Stoffe angewendet. Durch Auswertung von Röntgenbildern an Seifensolen konnte bereits das Vorhandensein verschiedener von der Konzentration abhängiger Lösungszustände der Seifen bestätigt werden, ferner erwies sich, daß in den Seifenlösungen oberhalb der kritischen Konzentration der Mizellbildung in den Mizellen ein gittermäßig geordneter Bau der Seifenmoleküle vorliegt. Verf. verweisen auf die Zusammenhänge zwischen den Fließeigenschaften von Lösungen hochmolekularer Substanzen mit der chemischen Konstitution und dem Aufbau solcher Lösungen. Die Fließeigenschaften von Seifenlösungen ähneln in mancher Beziehung denen der hochmolekularen Körper. Es wurden deshalb in der vorliegenden Arbeit im Zusammenhang mit den röntgenographischen Feststellungen auch die Fließerscheinungen der Seifenlösungen untersucht.

Verf. verfolgen deshalb den Lösungsmitteleinfluß und die Konzentrationsabhängigkeit beim Aufbau der Seifenkolloide sowohl röntgenographisch als auch viskosimetrisch. Es zeigt sich, daß der wesentliche Unterschied zwischen den festen kristallinen Seifen und den gittermäßig geordneten Mizellen in den Seifenlösungen darin besteht, daß nur die Schichten mit dem festen Aggregatzustand verglichen werden können, während die Mizelle in Richtung senkrecht zu den Schichten durch die Abhängigkeit ihrer Anordnung vom Lösungsmittel ein wesentliches Merkmal einer vom Lösungsmittel unabhängigen festen Phase vermissen läßt. Die Seifenmizelle ist daher nur in zwei Richtungen mit einem festen Stoff vergleichbar, während sie in der dritten Richtung ein neuartiges Verhalten aufweist, für dessen endgültiges Verständnis weitere Untersuchungen erforderlich zu sein scheinen.

Beim Vergleich zwischen den Röntgenversuchen und den Viskositätserscheinungen zeigt sich, daß der Einfluß einer Änderung im gittermäßig geordneten Bau auf die Viskosität nicht entscheidend ist, es sogar sehr unwahrscheinlich ist, ob die Viskositätserscheinungen mit der Änderung des inneren Baues der Teilchen im engeren Zusammenhang stehen.

W. G. Be.

Lottermoser, A.-Dresden, **Einige Besonderheiten der Anwendung oberflächenaktiver Stoffe.** (Fette u. Seifen **48**, 384, 1941.)

Bekanntlich bewirken Seifen als anionaktive Stoffe eine starke Erniedrigung der Oberflächenwirkung von Wasser; freie Fettsäuren bzw. saure fettsaure Alkalisalze aber sind noch wesentlich kapillaraktiver. Es konnte nun gezeigt werden, daß eine Titration von Alkalien mit Säuren durch Messung der Oberflächenspannung eines kapillaraktiven Salzes (Seife) als Indikator möglich ist.

Es ist ferner bekannt, daß sich, bei Verwendung harten Wassers bei dem Waschprozeß, leicht unlösliche Kalkseife ausscheidet, die von dem zu waschenden Gewebe aufgenommen werden kann. An einigen Beispielen wird die Wirkung von kapillaraktiven Stoffen auf Kalkseife enthaltendes hartes Wasser gezeigt und auf eine Verbesserung des Waschvermögens verwiesen. W. G. Be.

Mikumo, J.-Nagrya, Japan, **Über die Kapillaraktivität der Lösungen von Seifengemischen und ihre Beziehungen zur Adsorption.** (Fette u. Seifen **48**, 386, 1941.)

Bei Versuchen mit binären Seifenlösungen zeigt sich, daß bei Adsorption durch Tierkohle bzw. im Schaum der Lösungen die höhermolekulare Fettsäure angereichert ist. Diese Ergebnisse werden mit der stalagmometrisch gemessenen Oberflächenspannung einfacher und gemischter Seifenlösungen verglichen, wobei man erkennt, daß die weniger oberflächenaktiven Komponenten stärker an der freien Oberfläche adsorbiert werden.

Das Gibbs'sche Theorem läßt sich auf die Kapillaraktivität und die Adsorption solcher Seifensysteme nicht anwenden. W. G. Be.

Kind, W.-Sorau, **Der waschtechnische Wert von Schaum.** (Fette u. Seifen **48**, 391, 1941.)

Es wird das Emulgierungsvermögen, die Schmutzverteilung, die Faserschonung und das Netzvermögen von Schaummitteln untersucht. Es zeigt sich, daß der Schaum zwar ein Kennzeichen für das Vorhandensein waschfähiger kapillaraktiver Stoffe ist, daß aber im Schaum keine stärkere Anreicherung des Schmutzes erfolgt, also daß Schaumvermögen nicht erhöhte Waschkraft bedeutet. Die Fähigkeit zur Schaumbildung läßt auch nur sehr bedingt auf bessere Faserschonung schließen. W. G. Be.

Martin, F.-Oberhausen-Holten, **Synthetische Paraffine zur Fettsäureherstellung.** (Fette u. Seifen **48**, 395, 1941.)

Bei der Paraffinoxydation beeinflußt das Ausgangsmaterial in besonderem Maße die Geeignetheit der entstandenen Fettsäuren zur Herstellung von Seifen und Fellen. Ursprünglich wurde nur Braunkohlenparaffin benutzt, die daraus hergestellten Fettsäuren entsprachen infolge der stark verzweigten Natur des Ausgangsmaterials nicht ganz den Eigenschaften der natürlichen Produkte. Seit dem Erscheinen des Fischer-Tropsch-Ruhrchemie-Verfahrens zur Darstellung rein aliphatischer, fast unverzweigter Kohlenwasserstoffe, haben sich die Verhältnisse grundlegend geändert, da sich die so erhaltenen höhermolekularen Paraffine für katalytische Umsetzungen als besonders geeignet erwiesen.

Bei den heute allgemein üblichen Luftoxydationsverfahren ist der Abbau der CH_2-Kette so stark, daß aus Kohlenwasserstoffen mit einem Molgewicht von etwa 290, entsprechend einer C-Zahl 20—21, Fettsäuren mit 13—14 C Atome entstehen. Es hat sich deshalb als zweckmäßig erwiesen, zur Herstellung von Seifenfettsäuren durch Oxydation die zwischen 350—460° C siedenden Paraffinanteile zu verwenden, die etwa 20—30 C-Atome im Molekül enthalten.

Der über 320° C siedende, beim Normaldruckverfahren der Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer-Tropsch anfallende Paraffingatsch kann jedoch praktisch ohne weitere Vorbehandlung zur Oxydation Anwendung finden. Bei der seit einiger Zeit durchgeführten Mitteldrucksynthese, bei der übrigens der Anfall an niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen, wie Gasol und Benzin, geringer ist und die erhaltene Menge an Dieselkraftstoff und Paraffin sich entsprechend erhöht, werden 20—23 Proz. Produkt mit einem Siedepunkt >320° C erhalten. Noch größer, und zwar etwa 50 Proz., beträgt der Anfall des über 320° C siedenden Paraffins, wenn man bei der Mitteldrucksynthese statt des bisher üblichen Kobaltkontaktes einen speziellen Eisenkontakt anwendet. Das Paraffin der Eisensynthese enthält allerdings mehr Olefine, jedoch eignet sich der zwischen 320° und 460° siedende Anteil nach vorheriger Hydrierung hervorragend zur Oxydation.

Aus den über 460° siedenden Paraffinen entstehen durch Oxydation die Wachssäuren, aus denen durch Reduktion Wachsalkohole und durch Veresterung die Wachsester erhalten werden können.

Als Ausgangsmaterial zur Paraffinoxydation können aber auch Olefine Verwendung finden, die entweder durch geeignete Führung der Synthese oder durch nachträgliche Umwandlung der Paraffine erhalten werden können.

Abschließend wird auf die Notwendigkeit verwiesen, die Möglichkeiten einer direkten Oxydation der C_{12} bis C_{18} Kohlenwasserstoffe zu Fettsäuren der gleichen C-Zahl zu erforschen, bei der der Sauerstoff die entständige CH_3-Gruppe angreift, also unter Vermeidung jeglichen Abbaus der Kohlenwasserstoffkette. W. G. Be.

Pardun, H.-Hamburg-Harburg, **Über die Abhängigkeit der Fettsäureausbeute vom Oxydationsgrad aliphatischer Kohlenwasserstoffe.** (Fette u. Seifen **48**, 397, 1941.)

Es wird zunächst ein Überblick über die Entwicklungsgeschichte der Paraffinoxydation gegeben. Während man zunächst glaubte, einen möglichst hohen Oxydationsgrad erreichen zu sollen, die Ausbeute an Unverseifbarem also gering zu gestalten, zeigte sich bald, daß eine so weitgehende Oxydation zur Bildung großer Dikarbonsäuren führt, die zur Seifenherstellung ungeeignet sind. Es wurde deshalb versucht, die gebildeten Fettsäuren im statu nascendi durch Alkalien zu neutralisieren und so eine Überoxydation zu verhindern. Dieser Weg hat sich in der Praxis nicht durchsetzen können. Alle in der Technik zur Zeit durchgeführten Verfahren beschränken sich auf eine Oxydation bis zu einem mittleren Oxydationsgrad und Abtrennung der gebildeten Fettsäuren, wobei man gelernt hat, geeignete Katalysatoren und Reaktionsbedingungen anzuwenden.

Verf. hat nun in einer längeren Versuchsreihe den Einfluß von Temperatur, Luftgeschwindigkeit, Katalysatorast und -menge, des Ausgangsmaterials und des Oxydationsgrades auf Ausbeute und Beschaffenheit der gebildeten Fettsäuren experimentell bestimmt.

Als Ausgangsmaterial diente ein Paraffingatsch der Fischer-Tropsch-Synthese mit einem Schmelzpunkt von 35,5°, dessen Volumprozentpunkt bei 184° lag. Die Oxydation wurde in einer Apparatur aus Aluminium durchgeführt, wobei dem Gatsch zunächst 0,5 Proz. Manganstearat zugefügt werden und dann bei Temperatur von 100—160° pro kg und Std. 100 Liter Luft eingeblasen wurden. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben gezogen, die auf ihren Gehalt an Unverseifbarem, Fettsäuren, Oxysäuren und nichtflüchtigen löslichen Säuren analysiert wurden.

Die Ergebnisse wurden in Tabellen zusammengestellt und auf Grund der gewonnenen Zahlenwerte mathematische Interpolationsformeln für die Ausbeute an Fettsäuren in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad, sowie Gleichungen für die Bildung von Oxysäuren und von nichtflüchtigen löslichen Säuren aufgestellt, deren Diskussion die rechnerische Festlegung des praktisch günstigsten Oxydationsgrades ermöglicht. W. G. Be.

Hebestreit, H.-Berlin, **Körperreinigungsmittel, I.** (Fette u. Seifen **48**, 491, 1941.)

Es wird zunächst die Wirkung der Reinigung auf die Haut beschrieben. Verf. verweist auf die hautschädigende Wirkung stark alkalischer Seifen, durch die

eine Verschiebung der Haut-p_H-Werte in das alkalische Gebiet eintreten kann, was leicht zur Entstehung von Ekzemen führen kann. Nach Meinung des Verf. sollen sich auch die neueren synthetischen Produkte, u. a. die Fettsäurekondensationsprodukte und Fettalkoholsulfonate, zum Nachteil für die menschliche Haut auswirken, da sie eine starke Entfettung und Aufrauhung der Haut verursachen. Die synthetischen Mittel besitzen eine starke Affinität zum Keratin der Haut, weshalb sie leicht auf dem Keratin aufziehen können, die Haut wird dadurch spröde und rauh. In jüngster Zeit sind aber auch hautschonende Reinigungsmittel entwickelt worden, als solche haben sich u. a. bewährt: 1. Präkutan, das auf einem Fettsäurekondensationsprodukt aufgebaut ist, und 2. Satina, das im wesentlichen ein Eiweiß-Fettkondensationsprodukt darstellt.

Nachdem weiterhin die Fragen der Reinigung durch Scheuerwirkung, durch oberflächenaktive Adsorption, durch Emulgierung und durch organische Lösungsmittel behandelt wurde, werden abschließend Richtlinien zur Einsparung von Seifen bei der Händereinigung in Betrieben und zur Verhütung gewerblicher Hauterkrankungen gegeben.

Diese Richtlinien verweisen einleitend auf ungeeignete chemisch oder mechanisch wirkende Mittel, empfehlen deshalb zunächst eine Vorreinigung z. B. mit Kaolin oder Sägemehl und anschließend eine Behandlung mit Reinigungsmitteln, wobei wiederum besonders auf die oben erwähnten hautschonenden Spezialreinigungsmittel aufmerksam gemacht wird. In den Richtlinien wird dann eine Nachbehandlung mit Hautschutz- und Hautpflegemitteln empfohlen, wobei besonders auf den Schutz gegen Hauterkrankungen in verschiedenen Betrieben eingegangen wird. W. G. Be.

Fontaine, I.-Kischmöser, **Austauschstoffe für Öle in den Anstrichmitteln der Deutschen Reichsbahn.** (Fette u. Seifen **48**, 495, 1941.)

Ausführlicher Bericht über die Verwendung ölsparender Anstrichfarben, insbesondere der verschiedensten Kunstharzlacke, auf dem Anstrich- und Rostschutzgebiet der Deutschen Reichsbahn und Schilderung der Prüfungsmethoden. W. G. Bé.

Gehm, G., und W. Klingner-Leipzig, **Die Prüfung von Fußbodenpflegemitteln auf Glanzerzeugung und Rutschfestigkeit.** (Fette u. Seifen **48**, 499, 1941.)

Die verschiedentlich neuentwickelten Fußbodenpflegemittel haben es zweckmäßig erscheinen lassen, ein praktisch-methodisches Untersuchungsverfahren zu deren Prüfung zu entwickeln. Es wird eine Meßanordnung zur Bestimmung der Höhe des durch mechanisches Polieren gleicher Mengen Fußbodenpflegemittel erzielten Glanzes, sowie eine Apparatur zur Bestimmung der Glätte bzw. der Rutschgefahr auf behandelten Linoleum-Versuchsflächen beschrieben. W. G. Bé.

m) Nahrungsmittelchemie.

Kühl, H.-Berlin, **Die Auswirkungen des Getreidefettes und der freien Fettsäuren auf die Backfähigkeit der Mehle unter besonderer Berücksichtigung der Lagerung.** (Mehl u. Brot **41**, 297, 1941.)

Die aus Getreide-, namentlich Keimfett beim Lagern bald entstehenden freien (besonders ungesättigten) Fettsäuren verschlechtern nicht durch ihren Säurecharakter die Backfähigkeit. Veränderung der Oberflächenaktivität kann ebenfalls nicht maßgebend sein. Denn die Neutralfette wirken darauf ebenso wie die freien Fettsäuren. — Durch Fettsäuren wird der Kleber fester und gewinnt an Elastizität. Neutralfette wirken umgekehrt. R. E. Lg.

Griebel, C.-Charlottenburg, **Nachweis von Zellulosederivaten in Lebensmitteln.** (Z. Unters. Lebensm. **81**, 209, 1941.)

Tyloselösungen ändern ihre Viskosität bei Zusatz von Säuren und Alkalien kaum, im Gegensatz zu Pflanzenschleim durch die Alkali bald an Viskosität verliert. — Neben Methyläthern der Zellulose, welche durch Tannin, nicht aber durch Metallsalze gefällt werden, gibt es solche, die sich gerade umgekehrt verhalten. Die Tanninreaktion setzt Eiweißfreiheit voraus. Der oft gleichzeitig anwesende Schleim der Johannisbrotkerne gibt gleichfalls Tanninfällung. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Hoek, H., **Beziehungen zwischen Porengrößen und Keimdichtigkeit von Filtermedien.** (Z. Hyg. **123**, 335, 1941.)

Mittels des Blasendruckverfahrens werden für Berkefeld-Filterkerzen die Druckwerte festgestellt, bei denen sie unter Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit gasen. Dieser Druckwert wird nicht für jede einzelne Kerze bestimmt, sondern es werden Kerzenserien derart geprüft, daß verschiedene Drucke eingestellt und die Kerzen 30 Sekunden bei dem eingestellten Druck auf gasende Stellen hin beobachtet werden. In Dauerfiltrationsversuchen wurde festgestellt, inwieweit Beziehungen zwischen dem Blasendruckwert und der Bakteriendichte bestehen. Als Testbakterien wurden Aufschwemmungen von Bact. coli und B. prodigiosum mit 10000 bis 1000000 Keimen pro ccm verwendet. Die Filtrationsdauer betrug 8 Stunden. Es zeigte sich, daß Kerzen, die bei 0,5 Atm. Überdruck nicht gasten, bis auf eine einzige Ausnahme steril filtrierten. Kerzen, die nur bis zu einem Druck von 0,4 Atm. dicht hielten, ließen gelegentlich Coli und Prodigiosus durchtreten. Bei Kerzen, die nur bis 0,3 Atm. dicht hielten, enthielten die Filtrate in einer großen Zahl Coli und Prodigiosus. Auf Grund dieser Versuche werden alle Kerzen für die Sterilfiltration einer Druckluftprüfung mit 0,6 Atm. unterzogen, gasen sie dabei nicht, so sind sie geeignet. H. K.

q) Kunststoffe.

Montroll, E.W., und R. Simha-New York, New York, Columbia University, Department of Chemistry, **Theorie der Depolymerisation von langkettigen Molekülen.** (J. of Chemical Physics **8**, 721, 1940.)

Verf. versucht die mathematische Beschreibung der Depolymerisation von langen Kettenmolekülen auf statistischer Grundlage. Zur Vereinfachung der Rechnung wird angenommen, daß alle Bindungen der Kettenglieder des Makromoleküles gleiche Spren-

gungswahrscheinlichkeit unabhängig von ihrer gegenseitigen Lage und der Molekülgestalt besitzen. Es werden Beziehungen entwickelt für die Verteilung der Kettenlängen im depolymerisierten System als Funktion der ursprünglichen Kettenlänge und der Zahl gesprengter Bindungen. Mathematische Beziehungen werden aufgestellt zwischen dem mittleren Molekulargewicht des abgebauten Produktes und der Anzahl gelöster Bindungen pro Molekül. Experimente über den azetolytischen Abbau von Zelluloseazetat werden diskutiert. Ueberreiter.

Stamm, Alfred J., und A. Merrill-Millett-U. S.-Department of Agriculture, Madison, Wisconsin, **Die innere Oberfläche von Zellulosematerial.** (J. physic. Chem. **45**, 43, 1941.)

Es werden Daten für die innere Oberfläche von Zellulosestoffen berechnet aus Adsorptionsmessungen für Gase und Dämpfe, selektiver Adsorption aus Lösung, aus Quellungswärmemessungen und Adhäsionsmessungen, welche der Literatur entnommen werden. Eigene Messungen über selektive Adsorption werden durchgeführt: Extrahierte Holzfasern oder Filtrierpapier werden thermokonstant bei 30° in Lösungen von Stearinsäure in Benzin, Äthylalkohol, Azeton oder Wasser gelagert. Es zeigt sich, daß Stearinsäure positiv aus Benzinlösung adsorbiert wird, wogegen das Lösungsmittel aus ihren alkoholischen oder azetonischen Lösungen adsorbiert wird. Nach anfänglich steilem Anstieg der adsorbierten Stoffmenge nähert sich bei steigender Konzentration des Adsorbens im Lösungsmittel die Menge asymptotisch einem Endwert. Phenol in Benzin gelöst vermag trotz seines polaren Moleküls nicht in die Zellwände zu dringen, wogegen es in wässeriger Lösung dazu befähigt ist. Es ergeben sich 2 Gruppen von Werten für die innere Oberfläche.

1. Systeme mit nicht gequollenen Zellwänden, Oberfläche 2×10^3 cm² pro Gramm.

2. Systeme mit gequollenen Zellwänden, Oberfläche 3×10^6 cm² pro Gramm.

Bei den ersten Systemen wird wahrscheinlich nur die mikroskopisch sichtbare Oberfläche gemessen, wogegen die letztere auch die Oberfläche enthält, die durch Quellung infolge Spreizung der Zellwände entsteht. Ueberreiter.

Nitsche, R., und E. Dober-Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt, **Zur Prüfung warmgepreßter Kunstharz-Preßstoffe auf Aushärtung.** (Kunststoff-Technik **10**, 313, 1940.)

Die Prüfverfahren zur Beurteilung der Aushärtung warmgepreßter Kunstharz-Preßstoffe werden kritisch miteinander verglichen, wobei insbesondere das Prüfgerät nach Schmidt-Bisterfeld eingehend beschrieben wird und seine Brauchbarkeit und die Grenzen seiner Anwendbarkeit umfassend untersucht werden. Es wird gezeigt, daß das Gerät für die Betriebskontrolle in Pressereien bedingt brauchbar ist und hierbei gegenüber anderen Verfahren einige Vorteile aufweist. Ueberreiter.

Weprek, B.-Preßburg, **Seitenöffnungen in Preß- und Spritzteilen und ihre zweckmäßige Herstellung.** (Kunststoff-Technik **10**, 322, 1940.)

Es werden Konstruktionen erörtert, die es ermöglichen, Seitenöffnungen ohne Verwendung von losen Seiteneinlagen, herzustellen. Die für die jeweilige Form der Öffnung oder deren Anzahl bestbewährte Lösung wird beschrieben, und neue Entformungsmöglichkeiten, die bisher wenig Eingang in die Praxis gefunden haben, werden geschildert. Ueberreiter.

Köhler, Rudolf-Düsseldorf, **Kondensations-Kunststoffe aus Melamin und Formaldehyd.** (Kunststoff-Technik **11**, 1, 1941.)

Melamin ergibt mit Formaldehyd härtbare Kondensationsprodukte, die im Endzustand besonders widerstandsfähig sind gegen Wasser und höhere Temperaturen. Die Herstellung der Ausgangsprodukte und Vorgänge bei der Kondensation werden geschildert, die Anwendungen der Produkte nebst Ausblicken aus der modernen Patentliteratur geschildert. Ueberreiter.

Dreher, E.-Ludwigshafen a. Rh., **Entwicklung der Leimung von Papier mit Kunstharz.** (Kunststoff-Technik **11**, 4, 1941.)

Die mit Kunstharzleimung zusammenhängenden Fragen werden erörtert, Versuchsergebnisse und Prüfverfahren geschildert. Ueberreiter.

Weprek, B.-Preßburg, **Fertigung von Hohlkörpern aus Preßstoff.** (Kunststoff-Technik **11**, 9, 1941.)

Die Wahl des Herstellverfahrens verschieden komplizierter Hohlkörper wird an Hand umfangreichen Zeichnungmaterials erheblich erleichtert. Für den Praktiker besonders anregungsreich. Ueberreiter.

Schmitz, J.-Wiesbaden-Biebrich, **Preßstoffe im Kleinmaschinenbau.** (Kunststoff-Technik **11**, 29, 1941.)

Es wird ein Versuch beschrieben, bei dem sich Preßstoff Typ Z 2 als fast ausschließlicher Baustoff für ein Nähmaschinen-Modell bewährt hat. Ueberreiter.

Laeis, W.-Köln-Braunsfeld, **Gebrauchsartikel aus Spritzgußmassen.** (Kunststoff-Technik **11**, 35, 1941.)

Es wird ein gedrängter Überblick gegeben über die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten des Spritzgußverfahrens auf dem Gebiet der Gebrauchsartikel. Ueberreiter.

Weprek, B.-Preßburg, **Werkzeuggestaltung für die Verarbeitung von Spritzstoffen.** (Kunststoff-Technik **11**, 39, 1941.)

Für den Betriebsingenieur aufschlußreicher Artikel. Viele Zeichnungen geben wertvolle Hinweise. Ueberreiter.

Rohde, L.-München, **Prüfung von Kunststoffen mit Hochfrequenz.** (Kunststoff-Technik **11**, 77 1941.)

Es werden zwei wesentliche Hochfrequenz Meßmethoden und neue Meßgefäße für Durchschlagfestigkeit usw. beschrieben, die den Bedingungen der mit Hochfrequenz arbeitenden Nachrichten- und Fernsprechtechnik gerecht werden. Ueberreiter.

Sirot, A.-Bitterfeld, **Polyvinylchlorid und seine Anwendungen in der Technik.** (Kunststoff-Technik **11**, 110, 1941.)

Kurzer Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten des Polyvinylchlorides. Ueberreiter.

Pfestorf, G.-Berlin, **Elektrische Prüfung von Isolierlacken.** (Kunststoff-Technik **11**, 114, 1941.)
Durchschlagfestigkeit, Durchgangswiderstand, DK. und Diel.-Verlust werden an Isolierlacken untersucht. Über die Meßergebnisse wird berichtet. Ueberreiter.

Weprek, B.-Preßburg, **Mehrfarbige Preßteile.** (Kunststoff-Technik **11**, 118, 1941.)
Ein weiterer für den Betriebsingenieur interessanter Artikel. Die ganze Artikelserie sollte in einer Broschüre zusammengefaßt werden. Ueberreiter.

Schmitz, J.-Wiesbaden-Biebrich, **Beobachtungen bei der Untersuchung von Preßharz in linearpolarisiertem Licht.** (Kunststoff-Technik **11**, 141, 1941.)
Es wird auf polarisationsoptischem Wege versucht, dem Wesen von Eigen- und Schwundspannungen in Preßstoffen näher zukommen. Abkühlungsbedingungen, Mahlgrade, Preßdrucke und Preßzeiten, Einpressen von Metallen usw. werden im Hinblick auf Spannungswirkung erörtert. Ein zu praktischer Auswertung anregender Versuch. Ueberreiter.

Spitzer, A.-Berlin-Charlottenburg, **Über die Entwicklung der Lackdrähte mit Kunstharzlackierung.** (Kunststoff-Technik **11**, 151, 1941.)
Es wird an Hand von Meßergebnissen über die notwendige Entwicklung der ölreichen Drahtlacke über ölarme zu ölfreien Lackierungen berichtet. Zur Prüfung wird der Isolationswiderstand und Verlustfaktor gemessen. Ueberreiter.

Richter, E.-Berlin, **Die Elektrowärme in der Kunststoffverarbeitung.** (Kunststoff-Technik **11**, 170, 1941.)
Es wird dem Praktiker ein Überblick gegeben, in welchem Maße die Elektrowärme bei der Weiterverarbeitung der von der Kunststoffindustrie angelieferten Rohstoffe Verwendung findet. Ueberreiter.

Hessen, R.-Bautzen, **Spritzpressen härtbarer Kunstharzpreßmassen unter Berücksichtigung chemischer Gesichtspunkte.** (Kunststoffe **21**, 245, 1941.)
Es werden die chemischen Vorgänge beim gewöhnlichen Preßverfahren, dem Strangpressen und dem Spritzpressen, erörtert, soweit sie auf die mechanischen Eigenschaften der Preßlinge von Einfluß sind. Ueberreiter.

Flötgen, R.-Berlin, **Gestaltung von Kunstharzpreßteilen unter Berücksichtigung der Formbearbeitung.** (Kunststoffe **31**, 82, 1941.)
Gestaltung von Kunstharzpreßteilen unter Berücksichtigung ihrer Herstellverfahren. (Kunststoffe **31**, 129, 1941.)
Konstruktive Einzelfragen bei der Gestaltung von Kunstharzpreßteilen. (Kunststoffe **31**, 257, 1941.)
Drei Artikel, die dem Praktiker Anregungen und Übersicht verschaffen. Ueberreiter.

Kraemer, M. H.-Berlin, **Preßstoff-Zahnräder.** (Kunststoffe **31**, 85, 1941.)
Es werden die Eigenschaften des Hartgewebes besprochen, die zu der vielseitigen Verwendung von Hartgewebe als Werkstoff für Zahnräder und Zahnkränze geführt haben. Zahlreiche Einbaubeispiele werden gezeigt. Zahnräder aus Kunstharzpreßholz werden nur kurz erwähnt. Ueberreiter.

Boxler, R.-Siegburg, **Panplast, ein Kunststoff für orthopädische Zwecke.** (Kunststoffe **31**, 88, 1941.)
Es wird über die Entstehung und Zusammensetzung eines imprägnierten Textilvlieses — Panplast — berichtet, besonders über seine Eigenschaften, die von Werkstoffen für orthopädische Apparate gefordert werden. Ueberreiter.

Trommsdorff, Ernst-Darmstadt, **Polymerisatharze in der Zahnheilkunde.** (Kunststoffe **31**, 139, 1941.)
Herstellungsverfahren und Eigenschaften der Zahnprothesen aus verschiedenem Material werden ausführlich besprochen. Ueberreiter.

Lück, Werner-Berlin, **Aus der technischen Herstellung des Kunsthorns.** (Kunststoffe **31**, 144, 1941.)
Nach einer Übersicht über den technischen Gang der Kunsthornherstellung werden die Verfahren zur Erzeugung bestimmter Musterungen, wie Streifenmuster, gefleckte und gewolkte Muster, Preßstabmuster usw. beschrieben. Ueberreiter.

Herfeld, H., und R. Schubert-Freiberg i. Sa., **Untersuchungsverfahren für Lederaustauschwerkstoffe.** (Kunststoffe **31**, 169, 1941.)
Die Ergebnisse einer Arbeitstagung werden in einem reichhaltigen Überblick zusammengestellt. Ueberreiter.

Dietmann, Hans-Türkheim/Bayern, **Fragen der Faserkunstlederherstellung im Hinblick auf Mindestgütebedingungen und praktische Verarbeitung.** (Kunststoffe **31**, 183, 1941.)
Auf Grund von Betriebserfahrungen wird zu der Frage der Qualitätsüberwachung und -steigerung Stellung genommen; dabei werden Vorschläge für weitere Prüfungen an Faserkunstleder gemacht. Ueberreiter.

Krannich, Walter-Ludwigshafen a. Rh., **Vinidur und Oppanol als Austauschstoffe für korrisionsfeste Metalle.** (Kunststoffe **31**, 192, 1941.)
Es werden für den Konstrukteur und Betriebsingenieur die Grenzen der Einsatzmöglichkeiten von Vinidur und Oppanol im Apparate- und Rohrleitungsbau, sowie ihre Vorzüge und Nachteile gegenüber Sparmetallen aufgezeigt. Ebenso werden die grundlegenden Unterschiede in den chemischen und den Festigkeitseigenschaften der Kunststoffe im Vergleich zu Metallen herausgestellt. Ueberreiter.

Hahn, E.-Bautzen, **Zur Technik des Spritzpressens härtbarer Kunstharzpreßmassen.** (Kunststoffe **31**, 248, 1941.)
Die Vorteile des Spritzpressens werden aufgezeigt, die beim Verfahren zu beachtenden Punkte diskutiert. Die wirtschaftlichen Vorteile sollten zur Beachtung der Methode beitragen. Ueberreiter.

Vierhaus, E.-Berlin, **Einsatz von Kunststoffen im Schiff- und Schiffsmaschinenbau.** (Kunststoffe **31**, 252, 1941.)
Reich bebildeter Übersichtsartikel. Ueberreiter.

Beck, Hans-Ludwigshafen a. Rh., **Kunststoffolien an Stelle von Metallfolien.** (Kunststoffe **31**, 260, 1941.)
Allgemeiner Überblick der Eigenschaften, Herstellung und Verwendungszwecke von Grob- und Feinwalzfolien aus Polyvinylchlorid. Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Gasanalyse. Methoden der Arbeitspraxis, unter Berücksichtigung der physiologischen Wirkungen der Gase. Von Dr. Fritz Bayer. 2. umgearbeitete Auflage. (Die chemische Analyse. Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiet der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse. Herausgegeben von Wilh. Böttger, unter Mitwirkung vieler Fachgenossen.) XXXIX. Band. 8°. VI, 314 Seiten, mit 122 Abbildungen und 30 Tabellen. (Stuttgart 1941, Ferdinand Enke.) Preis brosch. RM 25.—, geb. RM 27.—.

Das in der zweiten Auflage vorliegende Werk hat eine gründliche Umarbeitung und wesentliche Erweiterung erfahren. Nach Aufnahme der Methoden der klassischen Gasanalyse, deren Kenntnis in der ersten Auflage als bekannt vorausgesetzt wurde, gibt das Buch nunmehr eine Gesamtübersicht über die wichtigsten Verfahren und Wege dieses Zweiggebietes der analytischen Chemie. Neben dieser Erweiterung haben auch andere Kapitel ihrer wachsenden technischen Bedeutung entsprechende Ergänzungen zu verzeichnen. So wurden die für die heutige Technik so bedeutungsvollen Methoden zur Untersuchung der Kohlenwasserstoffe durch die hier allein zum Ziele führenden Tiefkühl- und Hochvakuumverfahren bereichert. Im Rahmen der Mikrogasanalyse wurde die für die Werkstoffprüfung oft bedeutungsvolle Bestimmung von Gasspuren in Metallen und im Glas neu aufgenommen. Auch das Kapitel über die physiologischen Wirkungen der Gase wurde in dankenswerter Weise ergänzt und verbessert. Die Sprache der Zahlen weist hier in eindrucksvoller Weise auf Gefahrenquellen hin, die in Chemikerkreisen manchmal eine sorgfältigere Beachtung und Würdigung verdienten.

Nach der Betrachtung und Beschreibung der allgemeinen Hilfsmittel zur Gasuntersuchung folgen in weiteren Abschnitten in entsprechender Auswahl die speziellen Untersuchungsverfahren der einzelnen Gase. Das Werk füllt ohne jeden Zweifel eine Lücke unseres Schrifttums aus und enthält viel Wertvolles, trotzdem lassen sich aber einige Mängel nicht ganz übersehen. Eine Reihe von Druckfehlern und sachlichen Fehlern bedarf der Berichtigung. So sind in der Tabelle über den Dampfdruck des Quecksilbers auf Seite 289 Ungenauigkeiten und Fehler enthalten. Bei der Bestimmung von Wasserdampf in Gasen auf Seite 190 muß es an Stelle von Jodpentoxyd doch wohl Phosphorpentoxyd heißen. Im gleichen Absatz ist zweimal die Rede von einem Haarthygrometer, womit wohl das Haarhygrometer gemeint sein soll. Wenn ferner im gleichen Kapitel auf Seite 191 für die Bestimmung von Wasserdampf in Gasen Verfahren angegeben und empfohlen werden, bei denen die durch Einwirkung des Wassers auf gewisse Säurechloride frei werdende Salzsäure ermittelt wird, dann verdient das elegante und mit äußerster Sorgfalt durchgearbeitete Verfahren von Josef Lindner-Innsbruck [Z. analyt. Chem. **66**, 309 (1925) und ebenda **86**, 141 (1931)] wohl an erster Stelle genannt zu werden. Die auf Seite 182 angeführte Bereitung schaumfreier Kalilauge mittels Bariumhydroxyd stammt nicht, wie angegeben, von Dubsky, sondern ist zuerst von Pregl vorgeschlagen worden.

Mögen diese Hinweise der weiteren Vervollkommnung des schönen Werkes dienen, das allen an der Gasanalyse interessierten Fachgenossen bestens empfohlen werden kann. Auch Druck und Ausstattung des Buches verdienen Anerkennung.

M. Boëtius (Dresden).

Die Chemie des Thiophens. Von Prof. Dr. Wilhelm Steinkopf. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 53.) 8°. VIII, 232 Seiten, mit 1 Abbildung. (Dresden 1941, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 18.—, geb. RM 19.50.

Auch der organische Chemiker, der gründliche Kenntnisse aus umfangreichen Lehrbüchern erworben hat, wird bei der Lektüre der Steinkopf'schen Monographie überrascht sein von der Fülle und der Mannigfaltigkeit der Thiophenchemie. Eine ungeheure Zahl von Verbindungen und Derivaten des Thiophens, vergleichbar der des Benzols, von vielfachem wissenschaftlichem Interesse und technischer Bedeutung (Thiophenfarbstoffe!) wird aufgezeigt. Der interessierte Spezialist, Wissenschaftler oder Techniker, wird die übersichtliche Anordnung vieler Verbindungen und ihrer Eigenschaften in Tabellenform, die bündigen Arbeitsvorschriften und vor allem den umfassenden Literaturnachweis begrüßen. Der allgemein interessierte organische Chemiker findet die vollkommene Darstellung eines reizvollen Arbeitsgebietes, dessen Entwicklung und Vollendung zu einem guten Teil die gesegnete Lebensarbeit eines großen Forschers darstellen. Th. Lieser (Halle).

Meßmittel und Prüfverfahren in der mechanisch-technologischen Metallprüfung. Von Günter Hahn. (Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft, Heft 3.) Kl. 8°. 102 Seiten, mit 56 Abbildungen. (Braunschweig 1941, Friedr. Vieweg & Sohn.) Preis brosch. RM 7.50.

Die Werkstoffprüfung soll der Praxis die für die Konstruktion und die Fertigung erforderlichen Kenntnisse von den Eigenschaften der Werkstoffe vermitteln und so eine zweckmäßige Auswahl hinsichtlich Stoff und Form ermöglichen. Ferner soll sie die Ursache von Brüchen und Zerstörungen an Konstruktionsteilen und Maschinen aufklären und so Schaden planmäßig verhüten. Das Wichtigste über die mechanischen, metallographischen und chemischen Prüfungen (einschließlich Korrosion) wird hier vorgetragen. Auch die jetzt vielfach bevorzugte zerstörungsfreie Prüfung fehlt nicht. Mehr als 200 Prüfverfahren werden in solcher Form kurz behandelt, daß der Ingenieur-Nachwuchs dadurch zur regen Mitarbeit an der Materialprüfung angeregt werden wird.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Die Dichte flüssiger und fester Stoffe. Von Dr. Helmut Harms. (Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft, Heft 4.) 8°. 102 Seiten, mit 28 Abbildungen. (Braunschweig 1941, Friedr. Vieweg & Sohn.) Preis brosch. RM 7.50.

Auch der Kolloidchemiker hat zuweilen Anlaß, sich mit Dichtebestimmungen zu beschäftigen. Es

herrscht noch vielfach Unklarheit darüber, in welcher Weise sich die Dichte eines Stoffes bei seinem Übergang in die Größenordnung der Kolloide verhält. Die Dichte in den Adsorptionsschichten wird seit langem erörtert. Deshalb wird manchem Kolloidforscher diese gute Zusammenstellung der Bestimmungsverfahren von Nutzen sein. Sie behandelt auch die Beseitigung der den fein verteilten Stoffen meist anhängenden Luftbläschen und deutet das Emanationsverfahren an.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Das Naturwissenschaftliche Weltbild der Gegenwart, Teil II: „Das Weltbild der Biologie." Von D. Arthur Neuberg. 2. Auflage. (Göttingen 1941, Vandenhoek & Ruprecht.) Preis geb. RM 4.80.

Ein Buch wie das vorliegende verdient besonderes Interesse, insofern als sein Verfasser das Weltbild, das die Naturwissenschaft heute bietet, mit den Augen eines naturwissenschaftlich gebildeten Theologen sieht.

Es ist selbstverständlich, daß man ein Weltbild der Biologie nicht in einer Darstellung von 150 Seiten mit aller Eindringlichkeit entwickeln kann. Auch der Standpunkt des Autors selbst führt zu einer stärkeren Betonung der Ontogenie und Phylogenie und der Menschheitsentwicklung. Daß hierbei vorzugsweise die grundlegenden Originalarbeiten gelesen und berücksichtigt wurden, verdient besonderes Lob.

Zu dem einleitenden Kapitel „Grundfragen der Biologie", bei dem man vielleicht doch eine etwas eingehendere Darstellung im einzelnen wünschen würde, sei nur bemerkt, daß Kristalloid und Kolloid durchaus keine Gegensätze sind, daß also die Definition: „Kolloid ist der Zustand fester Teilchen, die so klein sind, daß sie nicht mehr kristallisieren können" einer Abänderung bedarf.

Die Stärke der vorliegenden Darstellung beruht offenkundig vor allem auf der durchaus positiven Einstellung, die der Autor, auch als Theologe, den Ergebnissen der biologischen Forschung entgegenbringt. Es fehlt hier völlig jener auch vereinzelt von fachbiologischer Seite vorgebrachte wissenschaftsfeindliche Pessimismus des ignoramus — ignorabimus.

H. Knöll (Jena).

Neue Physik auf Grundlage der klassischen. Von F. Leiri. 2. Auflage. 106 Seiten. (Helsinki 1941, Akateeminen Kirjakauppa.) Preis brosch. RM 4.—.

Der ersten Auflage der gedankenvollen, durch neue Auffassungen anregenden Schrift, die wir bereits besprochen haben, ist schnell eine zweite Auflage gefolgt. Sie ist im ganzen unverändert, aber am Schlusse durch einen Abschnitt vermehrt, in welchem der Verfasser die Radioaktivität und das Rätsel der Kernkräfte genauer bespricht. Neuberg (Dresden).

Die metallischen Rohstoffe, ihre Lagerungsverhältnisse und ihre wirtschaftliche Bedeutung. Begründet von Paul Krusch, herausgegeben von Ferd. Friedensburg. 4. Heft: Kupfer von Georg Berg und Ferd. Friedensburg. Mit einem Beitrag von Heinrich Quiring. Lex. 8°. VIII, 195 Seiten, mit 30 Abbildungen. (Stuttgart 1941, Ferdinand Enke.) Preis brosch. RM 16.—.

Hier sei nicht die Rede von den an sich wichtigen, meist in übersichtlichen Tabellen zusammengefaßten Angaben über die Förderung und den Bedarf der einzelnen Länder, der Förderung und dem C-Gehalt der einzelnen Lagerstätten, dem Bedarf der einzelnen Industrien usw. Aus der 25 Seiten fassenden Geschichte des Kupfers sei nur der Schluß gezogen, daß die Metallurgie in der Technik der Fayence-Glasur ihren Ursprung hatte. Vor fast 6000 Jahren wurde der zur Grünfärbung zugesetzte Malachit unbeabsichtigt durch die mit dem Blasrohr angefachte Holzkohlenflamme zu Metall reduziert.

In der Darstellung der Entstehung der Kupfererzlagerstätten sind schon die Entmischungsvorgänge in den Magmen wichtig. Bei der Verwitterung wandert ein großer Teil des Gelösten in die Tiefe und wird dort durch Umsetzung mit Sulfiden wieder angereichert. Das durch Gewässer fortgeführte kann Bäume usw. derart imprägnieren, daß jetzt noch die Zellstruktur im Erz erhalten ist. Die Ausführungen über das Kupferschiefermeer seien erwähnt, weil hier schon früher kolloidchemische Deutungen versucht worden sind. — Unter den Gewinnungsverfahren sind natürlich auch die durch Schwimmaufbereitung erwähnt.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Handbuch für das Eisenhütten-Laboratorium. Herausgegeben vom Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Band 2: Die Untersuchung der metallischen Stoffe. Größe: DIN B5 = 175×250 mm. XXI, 598 Seiten, mit 91 Abbildungen. 1941. Preis in Leinen gebunden RM 38.65.

Von den Fachkreisen schon mit Ungeduld erwartet, ist nunmehr trotz der Zeitumstände der zweite abschließende Band des großangelegten Handbuches für das Eisenhüttenlaboratorium erschienen. Es besteht kein Zweifel, daß auch dieses Buch in den Fachkreisen des In- und Auslandes genau wie der erste Band einen außergewöhnlich großen Anklang finden wird. Die im folgenden mitgeteilte kurze Inhaltsübersicht wird den Eindruck hinterlassen, daß das für die Eisenhütten-Chemiker geschriebene Buch auch für andere Stellen Interesse bietet. Den Abschnitten über die Untersuchung von Roheisen, Stahl, Ferro- und Zusatzlegierungen, Hartmetallen und eisenfreien Legierungen folgt eine ausführliche Besprechung der für die Güte der Eisenwerkstoffe so bedeutungsvollen Verfahren zur Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse und Gase. Auch den physikalischen und physikalisch-chemischen Analysenverfahren, besonders der Kolorimetrie, der Spektralanalyse, Polarographie und Potentiometrie wird besondere Beachtung geschenkt. Der Fernerstehende wird erstaunt sein, welche Bedeutung heute schon die noch in der Einführung in das Betriebslaboratorium stehende mikrochemische Analyse besitzt. Die einzelnen Verfahren und Geräte werden eingehend und leicht faßlich unter Darlegung der theoretischen Grundlagen beschrieben und die für Streitfälle so überaus wichtigen Fehlergrenzen sowie vielfach auch Analysenzeiten angegeben. Schließlich wird sich jeder, dem die Aufgabe zufällt, ein Laboratorium aufzubauen und zu organisieren, aus dem letzten allgemeiner gehaltenem Abschnitt Rat und Auskunft holen können.

Schon bei der Besprechung des ersten Bandes war betont worden, daß sich der Stab der führenden Chemiker der Eisenindustrie durch die vorliegende Arbeit ein großes Verdienst um die bedeutungsvolle chemisch-analytische Überwachung der Schwer-

industrie erworben hat. Die günstigen Auswirkungen des ersten Bandes, besonders auf den internen Laboratoriumsbetrieb, und die einheitliche Beurteilung zahlreicher Roh- und Fertigstoffe werden nach Erscheinen des zweiten Bandes noch fühlbarer werden. Mit dem Dank an den Chemiker-Ausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute sei zugleich der Wunsch ausgesprochen, daß die großen Aufgaben des Eisenhüttenchemikers, die in erster Linie die Erforschung der Vorgänge in den Schmelzbetrieben betreffen, eine ähnliche Bearbeitung erfahren.

Naeser (Düsseldorf).

Experimentelle Cytologie. Von Dr. Hans H. Pfeiffer. 243 Seiten, mit 28 Abbildungen. (Leiden-Holland 1940, Chronica Botanica Company.) Preis RM 10.50.

Da das Buch einer „New series of plant science books" angehört, beschränkt es sich auf die Pflanzen. Durch die Ausarbeitung einer Anzahl von eigenen Verfahren hatte Pfeiffer auf experimentellem Gebiet viele Erfahrungen gesammelt und die noch vorhandenen Lücken in dieser Technik kennen gelernt. Als ständiger Referent für die Botanik in der Kolloid-Z. kennt er genau die vielen Beziehungen der Kolloidchemie zur Botanik und läßt das auch in diesem Buch zum Ausdruck kommen. So bringt er — allerdings immer unter Betonung des Experimentellen — auch grundsätzliche Auseinandersetzungen über kolloidchemische Begriffe. Handovsky's Auslegung der Permeabilität wird als ein Ausweichen in der Entscheidung angesehen. Deshalb suchte Pfeiffer nach Verfahren zur Messung der Menge des in die Zelle wirklich Eingedrungenen. Er gibt dabei zu, „wie schwierig es sein muß, heute schon den wirksamen Anteil der Ultrafiltration, Löslichkeit, Ladung, Adsorbierbarkeit u. dgl. gegeneinander abzugrenzen". Seine Warnung vor Verallgemeinerungen von Beziehungen zwischen Permeabilität und Quellung verdient auch jenseits der Botanik gehört zu werden.

Pfeiffer betont, daß er sich bei vielen der beschriebenen experimentellen Eingriffe in die Zellen besonders oft auf die Angaben von Ernst Küster stützen kann. Bei diesen Eingriffen handelt es sich um Ausschaltungen bestimmter Anteile durch Entfernung oder Abtötung, um ungewöhnliche Verlagerungen der Anteile, um Kulturversuche in einigen bekannten Nährmassen, um Transplantationen, Zufuhr oder Beseitigung von Stoffen durch Diffusion usw. Es sind also nicht fixierte Präparate, die untersucht werden, sondern die Wandlungen der Gestalten und Funktionen werden zu erfassen versucht: Leben statt Leichen! Deshalb hört man in den Abschnitten über das Protoplasma so viel über das Umschlagen vom Gel- in den Solzustand und umgekehrt, von vielleicht örtlich vorhandenen Emulsionsumschlägen, vom Wechsel der Viskosität, der Ladung und anderen kolloiden Eigenschaften. Und ähnlich ist es in den anderen Teilen des Buches.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Die zwischenzellige Organisation auf der Grundlage der Interzellulartheorie und der Interzellularpathologie. Von Theodor Huzella. 8°. X, 246 Seiten, mit 80 Abbildungen im Text. (Jena 1941, Verlag Gustav Fischer.) Preis brosch. RM 18.—.

Der Kolloidchemiker, der diesen Bericht über die zwanzigjährige Arbeit eines Histologen eben erhalten hat, wird natürlich zuerst an Schade denken, dem wir so viel auf diesem Gebiet zu verdanken haben. Da, wo er beim Aufschneiden des Buches zum erstenmal diesem Namen begegnet, wird er im ersten Augenblick überrascht sein über eine scheinbar vollkommene Ablehnung der Kolloidchemie, überhaupt der physikalischen Chemie. Aber beim Weiterlesen merkt man bald, daß dieser Angriff nur für die gilt, welche sich mit diesen Mitteln an die lebende Zelle heran wagen. Was aber zwischen den Zellen ist, das ist leblos und verlangt nach Huzella physikalisch-chemische Deutungsversuche. Hier tritt denn auch der Histologe als Kolloidchemiker auf.

Das Schild mit dem „Zutritt verboten" bringt er nur an der Zelle an. Dabei ist ihm die Zelle eine unteilbare Lebenseinheit. Deshalb dürfe man nicht mit Schade bis zu einer Molekularmorphologie hinunter gehen oder mit Frey-Wyssling den Satz aussprechen „Structura omnis ex structura".

Im Namen auch späterer Kolloidchemiker glaube ich Huzella bestätigen zu dürfen, daß sie nicht glauben, das Gesamtproblem des Lebens lösen zu können. Aber man sollte ihnen doch die Freude lassen, kleine Teilprobleme der Zelle mit ihren Mitteln immer wieder anzupacken. Die zahlreichen Abbildungen und eingehenden Beschreibungen seiner Nachbildungen der Fasergerüste der Lunge, der Gefäßwände, der „autosynthetischen Zellen" usw. zeigen ja, wie viel Freude es ihm gemacht hat, „die die Organisation begleitenden stofflichen Vorgänge nachzuahmen". Er zieht aus seinen Versuchen mit Kollagenlösungen usw. immer wieder die für den Kolloidchemiker sehr anlockenden Schlußfolgerungen wie: „Mit den Modellversuchen können alle möglichen retikulären, vesikulären, fibrillären und membranösen Gestaltungen, wie sie im Tierkörper vorkommen, künstlich reproduziert werden. Die künstlichen, außerhalb des Organismus erzeugten Fasergestaltungen stimmen in ihren stofflichen Eigenschaften mit natürlichen Fasersystemen des Bindegewebes weitgehend überein. — Die Einwände, die im allgemeinen gegen die Gleichstellung der fasrigen Bildungen, die sich in nichtlebenden kolloiden Lösungen durch Zugwirkungen hervorrufen lassen, erhoben werden, werden somit durch die Ergebnisse unserer Modellversuche hinfällig."

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Physiologisches Praktikum. Teil I. Physiologisch-Chemisches Praktikum. Von Geh.-Rat Prof. Dr. E. Abderhalden-Halle a. S. 5. ergänzte Auflage. VIII, 88 Seiten, mit 70 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1941, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 3.—.

Von dem bewährten Abderhalden'schen physiologisch-chemischen Praktikum ist nach Jahresfrist eine neue, die fünfte, Auflage erscheinen, die sich von der vierten nur durch Aufnahme einer neuen präparativen Aufgabe (Darstellung eines Dipeptides) unterscheidet. Es kann daher an dieser Stelle auf die frühere Besprechung verwiesen werden, siehe Kolloid-Z. 92, 253 (1940). Wöhlisch (Würzburg).

Patent-Teil.

Polymerisationsprodukte als Zwischenschichten für Sicherheitsglas.

Von Dr.-Ing. Franz Krczil (Aussig).
Beh. aut. u. patentamtl. beeidigter Zivilingenieur für technische Chemie.

(Eingegangen am 30. Oktober 1941)

Die Entwicklung des Sicherheitsglases gründet sich auf die mangelnden Eigenschaften des Silikatglases, insbesondere keine Bremsarbeit leisten zu können[1]). Schon ein geringer Stoß genügt, um Glas von normaler Dicke zu Bruch zu bringen. Ein mit starker Wucht gegen eine Glasscheibe geschleuderter Stein durchschlägt die Scheibe fast ungehemmt, wobei nicht nur der Stein selbst, sondern auch die umherfliegenden scharfkantigen Glassplitter mehr oder weniger schwere Verletzungen veranlassen können.

Um dem Silikatglas die unangenehme Splitterwirkung zu nehmen, hat E. Bénédictus[2]) bereits im Jahre 1905 vorgeschlagen, einen Zelluloidfilm mit einer Glasscheibe zu verbinden oder zwei oder mehrere Glasscheiben mit Zelluloid — unter Verwendung von Gelatine als Bindemittel — zu verkitten[3]). Die seither mit Zelluloid als Zwischenschichten in den Verkehr gebrachten Sicherheitsgläser zeigten neben ihren guten Eigenschaften auch eine Reihe bemerkenswerter Nachteile. In erster Linie ist hier die ungenügende Witterungsbeständigkeit zu nennen, die zur Gelb- und Braunfärbung, Blasenbildung und damit zur Verringerung der Splittersicherheit und des Arbeitsvermögens, ja sogar[4]) zu einer Sprengung des Verbandes führt. Es besitzt ferner eine große Empfindlichkeit gegen Schlag und Stoß, zu geringe Nachgiebigkeit, die bei Umfallen zu einem Anprall führt, schlechte Schneidbarkeit und springt ohne äußeren Anlaß.

An Stelle des Zelluloids hat man später Celluloseazetat als Zwischenschicht vorgeschlagen; dieses Celluloseazetat zeigt zwar eine geringere Verfärbbarkeit, ist jedoch im Verklebungsprozeß recht schwierig zu verarbeiten[5]). Die Splitterwirkung nimmt ferner bei älteren Gläsern viel stärker zu als dies bei Zelluloidfolien der Fall ist.

Die Mängel dieser Zelluloid- bzw. Celluloseazetatgläser führte zu Versuchen, diese Celluloseesterlagen durch Schichten zu ersetzen, welche die vorbeschriebenen Nachteile nicht zeigen. Ein solches Sicherheitsglas wurde von der Firma Röhm & Haas A. G. entwickelt, bei dem die Zwischenschicht aus polymeren organischen Stoffen besteht.

Gegenüber den Celluloseverbindungen sind diese Polymerisate lichtbeständig, ihr Arbeitsvermögen ist sehr hoch und nimmt nicht ab. Sicherheitsgläser dieser Art zeigen eine Widerstandsfähigkeit gegen Schlag und Stoß, die um mehrere hundert Prozent verbessert ist. Das Springen des Glases ohne äußere Ursache ist praktisch ausgeschlossen; die Nachgiebigkeit ist vorzüglich. Die Polymerisatschichten zeigen ein außerordentlich gutes Haftvermögen an Glas und auch dieses Haftvermögen nimmt unter dem Einfluß der Witterung nicht ab.

Infolge der Unempfindlichkeit gegen Feuchtigkeit und andere Einflüsse der Luft und Witterung bedarf das mit Polymerisationsschichten hergestellte Sicherheitsglas keiner Randdichtung und kann ohne Schwierigkeiten und ohne Vorrichtungen nach jeder Vorlage geschnitten und bearbeitet werden[6]). Bei Zertrümmerungen werden die Splitter so gebunden, daß sie nicht umhergeschleudert werden oder die gefährlichen Splitterdolche bilden können. Geht bei einem starken Aufprall das Sicherheitsglas zu Bruch, so werden die aufprallenden Körperteile vor Brechen und Verstauchen geschützt, weil die das feine Splitternetz sicher bindende Zwischenschicht sofort elastisch ausweicht und den Körperteil wie eine Gummihaut umfängt, aber auch bei starker Beanspruchung nicht durchbricht.

Diese Überlegenheit der Sicherheitsgläser gegenüber dem normalen Silikatglas hat dazu geführt, daß die Verwendung ersterer zur Verglasung der Kraftfahrzeuge in einer Vielzahl von Staaten gesetzlich gefordert und geregelt ist.

Die günstigen Ergebnisse, die man mit solchen Mehrschichtengläsern erzielt hatte, führte in der Folge zu einer stürmischen Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von Verbundglas auf Basis der Polymerisatzwischenschichten.

Die Verwendung von Polymerisaten oder zu festen Produkten polymerisierbaren Verbindungen in Form ihrer Lösungen zur Herstellung von Sicherheitsglas hat sich die Röhm & Haas A. G.[7]) schützen lassen.

Bei diesen unter Verwendung von hochviskosen Polymerisaten hergestellten Verbundgläsern wird nach A. Kämpfer[8]) die aus dem Polymerisat bestehende Zwischenschicht in einer Stärke von etwa 70 Proz. der benachbarten Glasscheibe gewählt und das Polymerisat mit 7 bis 20 Proz. Weichmachern versetzt.

Ein allgemein für Polymerisate anwendbares Verfahren zur Herstellung von Verbundglas wurde auch von der Firma Corning Glass Works[8a]) angegeben.

Nach diesem Verfahren wäscht man zumindestens zwei einander gegenüberliegende Seiten eines

[1]) W. Bauer, Sprechsaal Keramik, Glas, Email **66**, Nr. 2, 31 (1933).

[2]) DRP. 234 150, Franz. P. 405 881, Brit. P. 1790/1910, USAP. 1 098 342, E. Bénédictus.

[3]) Dieses Verfahren hat jedoch einen Vorgänger in dem Verfahren des Franz. P. 44 952 aus dem Jahre 1860, welches erstmals die Vereinigung zweier Gläser mit Gelatine als Zwischenschicht behandelt.

[4]) H. G. Bodenbender, Kunststoffe **25**, 189 (1935).

[5]) Th. Pesch, Glastechn. Ber. **10**, 76 (1932); Chemiker-Ztg. **57**, 61 (1933).

[6]) H. G. Bodenbender, Kunststoffe **25**, 189 (1935).

[7]) Brit. P. 297 413, Röhm & Haas A. G.

[8]) Franz. P. 796 950, Canad. P. 364 376, A. Kämpfer.

[8a]) Franz. P. 49 023, Zusatz zu Franz. P. 789 963, Corning Glass Works.

jeden Glaselementes mit einem polymerisierbaren Monomeren eines synthetischen Harzes, befeuchtet die Oberfläche vollständig polymerisierter Harzfolien mit dem gleichen monomeren Stoff, bringt die befeuchtete Oberfläche der Folien auf die mit dem Monomeren gewaschenen Flächen des gläsernen Elementteiles, erweicht die Folien durch Erhitzung auf 80 bis 100° und preßt sie mittels erhitzter Bleche gegen die vorbehandelten Flächen des Glasblocks. Durch erneute Behandlung mit monomeren Verbindungen bringt man die auf den Glasscheiben befindliche Folie wieder zum Erweichen, worauf man die einzelnen Platten innig verbinden kann.

Die für die elastische Zwischenschicht bestimmten ungesättigten organischen Polymerisationsprodukte werden nach einem anderen Verfahren von A. Kämpfer[9]) fast zu Ende polymerisiert, dann geteilt und mit 20 bis 40 Proz. eines Weichmachers bei 60 bis 70° zu einer homogenen Masse verarbeitet, die durch Steigerung der Temperatur auf 120 bis 140° und Druckeinwirkung auf die gewünschte Plattengröße gebracht wird.

Die filmbildenden Polymerisate organischer ungesättigter Verbindungen gelangen auch in Lösungsmitteln bzw. deren Gemischen, gegebenenfalls mit Zusatzstoffen, wie Weichmachungsmitteln oder Klebstoffen, zur Anwendung [10]). Durch Stehenlassen oder Erhitzen vor der Weiterverarbeitung werden die Blasen und Gase aus den Lösungen entfernt und hierauf das Lösungsmittel möglichst vollständig, vornehmlich durch Anwendung langsam ansteigender Temperatur oder im Vakuum ausgetrieben.

Um die Klebwirkung der Polymerisatschichten zu erhöhen, kann man den Polymerisaten nach H. Staudinger[11]) polymere Kieselsäureester zusetzen.

Besonders wertvolle Sicherheitsgläser mit dicken Zwischenschichten werden nach A. Kämpfer[12]) erhalten, wenn man die freien Stirnflächen der durch Sauerstoff polymerisierten halbfesten Produkte nach der Vereinigung der Glasscheiben mit der Zwischenschicht der freien Einwirkung von reinem Sauerstoff, zweckmäßig unter Erwärmen, so lange aussetzt, bis das die Stirnfläche bildende Polymerisat in einer von der Behandlungsdauer abhängenden Tiefe bis zur Endstufe fertigpolymerisiert ist.

Um das Mehrschichtenglas mit einer elastischen Umrahmung zu versehen, kann man nach einem Verfahren der Röhm & Haas A. G.[13]) die elastische Polymerisatschicht über die Ränder der Glasscheibe herausragen lassen.

Hinsichtlich der splitterbindenden Wirkung verhalten sich jedoch nicht alle Polymerisate gleich gut. Es nimmt deshalb nicht wunder, daß man besondere Verfahren zur Herstellung von Verbundglas unter Verwendung bestimmter Polymerisatschichten entwickelt hat.

Es gibt kaum eine polymerisierbare Verbindung, die nicht allein oder im Gemisch mit anderen polymerisierbaren oder zu Verbundzwecken geeigneten anderen Stoffen, für den genannten Zweck vorgeschlagen wurde.

Neben polymeren Kohlenwasserstoffen oder deren Halogenderivaten sind, wie im nachstehenden gezeigt werden soll, die verschiedensten polymeren Vinylverbindungen, ferner polymere Akryl- oder Methakrylsäureverbindungen, Mischpolymerisate der genannten Verbindungen und Gemische von Polymerisaten mit den als Zwischenfolien früher ausschließlich allein benützten Zellulosederivaten empfohlen worden.

I. Zwischenschichten aus Kohlenwasserstoffen bzw. chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Als Kleb- oder Zwischenschicht für Sicherheitsglas hat man polymere Kohlenwasserstoffe, und zwar sowohl polymere Butadienkohlenwasserstoffe als auch polymere Olefine, vorgeschlagen.

So besteht z. B. die Kleb- und Zwischenschicht bei einem Sicherheitsglas der Triplex Safety Glass Co. Ltd.[14]) aus polymerem Isopren. Die Vereinigung der Glasplatten erfolgt nach vorangegangenem Anquellen mit einem Weichmachungsmittel, z. B. Alkylphosphat.

Von den bereits früher als Zwischenschicht für Sicherheitsglas von der I. G. Farbenindustrie A. G. vorgeschlagenen polymeren Butadienkohlenwasserstoffen eignen sich nach J. Stöhrel und J. Eisele[15]) solche Polymerisate, die man erhält, wenn man Butadien oder andere Butadienkohlenwasserstoffe unter Druck in Gegenwart von Sauerstoff oder solchen enthaltenden oder abgebenden Gasen bzw. Gasgemischen, zweckmäßig in Gegenwart von Katalysatoren anorganischer oder organischer Natur polymerisiert.

Nach M. Dunkel, W. Breuers und W. Wolff[16]) erhält man ein hervorragend gutes Sicherheitsglas, wenn man als Zwischenschicht oder Bindemittel für die Zwischenschicht hydrierte Polymerisationsprodukte von Butadienkohlenwasserstoffen verwendet. Diese sind wesentlich licht- und alterungsbeständiger als die für den gleichen Zweck benützten Polymerisationsprodukte der Butadienkohlenwasserstoffe.

Von den polymeren aliphatischen Olefinen eignet sich nach E. W. Fawcett, R. O. Gibson und M. W. Perrin[17]) das Polyäthylen als Zwischenschicht für Verbundglas.

Zur Bereitung eines geeigneten Polyäthylens wird Äthylen mit 0,03 bis 0,1 Proz. Sauerstoff bei 500 bis 3000 Atmosphären auf 100 bis 400° mehrere Stunden erhitzt. Das in Toluol gelöste Polymere wird, gegebenenfalls unter Zusatz von Paraffinwachs als Weichmacher, in üblicher Weise zwischen Glasplatten gebracht, die mit einem Klebmittel, wie Gelatine, Kasein usw., überzogen sein können.

Als Verbundmasse für Sicherheitsglas ist auch Polystyrol empfohlen worden[18]). Der Abstand zwischen den beiden Glasplatten wird mittels geeigneter Vorrichtungen eingestellt und der Zwischenraum zwischen den beiden Platten durch Ausgießen mit Polystyrol ausgefüllt.

---

[9]) Franz. P. 796 955, A. Kämpfer.
[10]) Brit. P. 396097, Röhm & Haas A. G.
[11]) DRP. 659814, DRP. 701503, H. Staudinger.
[12]) DRP. 672962, USAP. 2038494, A. Kämpfer.
[13]) Brit. P. 379 006, Röhm & Haas A. G.
[14]) Brit. P. 389115, Triplex Safety Glass Co. Ltd., L. V. D. Scorah und J. Wilson.
[15]) DRP. 542805, I. G. Farbenindustrie A. G.
[16]) DRP. 593465, Franz. P. 734688, Brit. P. 375972, I. G. Farbenindustrie A. G.
[17]) USAP. 2219684, Imperial Chemical Industries Ltd.
[18]) Franz. P. 733222, Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

Polystyrol, gegebenenfalls zusammen mit Weichmachungsmitteln haben auch J. S. B. Fleming und A. Renfrew[19]) vorgeschlagen.

Bei dem von I. Ostromislensky[20]) entwickelten Verfahren werden mehrere übereinanderliegende Glasscheiben abwechselnd durch eine dünne splittersichere Zwischenlage aus Polystyrol in α-, β-, γ- oder δ-Modifikation miteinander verbunden.

An Stelle von Butadienkohlenwasserstoffen haben W. H. Carothers, A. M. Collins, J. E. Kirby und I. Williams[21]), die bei der Polymerisation von Halogen-2-butadien-1,3 und R. A. Jacobson[22]), die bei der Polymerisation von substituierten Halogenbutadienen der allgemeinen Formel

$$CH_2=CH—CX=CHR_1,$$

in der X Halogen und R_1 Alkyl, Aryl, Cyclohexyl, Xylenyl, Furfuryl bedeuten, erhaltenen Produkte als Klebstoffe für Verbundglas empfohlen.

Eine ausgezeichnete Klebkraft besitzen nach A. Menger[23]) auch das z. B. nach Schönburg[24]) hergestellte nachchlorierte Polyvinylchlorid bzw. die durch Depolymerisation während oder nach der Halogenierung entstehenden Produkte.

Zur Verbesserung der splitterbindenden Eigenschaften kann man dem Polyvinylchlorid bzw. nachchloriertem Polyvinylchlorid Weichmacher, wie arakyl- oder cycloaralkylsubstituierte Tetrahydronaphthaline oder deren Halogenderivate[25]) oder organische Äther oder Ester von Monoaryläthern mehrwertiger aliphatischer Alkohole oder Mischungen solcher[26]) zusetzen.

II. Zwischenschichten aus Polyvinylverbindungen.

Weit besser als die vorbeschriebenen polymeren Kohlenwasserstoffe eignen sich zur Herstellung von Mehrschichtenglas Polyvinylverbindungen.

In Deutschland sind Sicherheitsgläser mit Zwischenschichten aus Polyvinylestern unter dem Namen Pekaglas[27]) bekannt.

Vinylharze werden auch in den Vereinigten Staaten von Amerika und Canada mit Erfolg zur Herstellung von geschichtetem Sicherheitsglas verwendet[28]).

Den Nachteil der üblichen Zwischenschichten, bei niedrigen Temperaturen leicht brüchig zu werden, weist ein mit einem Glykolabkömmling weichgemachtes Vinylharz nicht auf[29]).

[19]) Brit. P. 398189, Imperial Chemical Industries Ltd., J. S. B. Fleming und A. Renfrew.

[20]) USAP. 2189293, Carbide an Carbon Chemicals Corp.

[21]) Austral. P. 3620/1931, Brit. P. 387363, E. I. du Pont de Nemours & Co.

[22]) USAP. 1950440, E. I. du Pont de Nemours & Co.

[23]) DRP. 636469, Franz. P. 758454, I. G. Farbenindustrie A. G.

[24]) DRP. 596911, I. G. Farbenindustrie A. G.

[25]) Franz. P. 823816, Brit. P. 480592, I. G. Farbenindustrie A. G.

[26]) Franz. P. 824950, Brit. P. 478822, I. G. Farbenindustrie A. G.

[27]) Verbundglas G. m. b. H.

[28]) E. R. Weidlich, Canadian Chem. Met. **20**, 107 (1936); V. E. Yarsley, Trade & Eng. **39**, 871 (1936).

[29]) Rev. Mat. Plastiques **13**, 3189 (1937).

Die Festigkeit eines solchen Vinal-Glases amerikanischer Herkunft gegenüber dem Auffallen einer 220 g-Stahlkugel bei —18° ist zehnmal größer als bei Sicherheitsglas mit Zelluloid- oder Celluloseazetat-Zwischenschichten; sie ist bei 25° noch viermal und bei 50° noch zweimal größer. Dieses Sicherheitsglas soll auch besonders temperaturbeständig sein[30]).

Durch Zusätze zu den polymeren Vinylverbindungen, wie Farbstoffe, Füllstoffe usw., können Mehrschichtengläser mit besonderen Eigenschaften hergestellt werden.

Mehrschichtengläser, die z. B. ganz oder teilweise lichtdurchlässig und gegen photochemische Einflüsse beständig sind, werden nach U. Somigliana[31]) erhalten, wenn man den polymeren Vinylverbindungen in mehr oder weniger feiner Verteilung Stoffe wie Glimmer, gefärbtes Glaspulver, Smalte, Alabaster usw., einverleibt.

Um die mitunter zu beobachtenden Spannungen in mehrschichtigen splittersicheren Gläsern mit einer elastischen Zwischenschicht aus polymerisierten Vinylverbindungen zu entfernen, setzen J. S. B. Fleming und A. Renfrew den Verband während einer längeren Zeitspanne annähernd der Temperatur aus, bei welcher das Erweichungsmittel auf die elastische Zwischenschicht einwirkt. Es wird dabei vorteilhaft ein gelinder Druck ausgeübt, ohne daß jedoch etwas von der Zwischenschicht zwischen den Glasscheiben herausgequetscht wird.

Durch besondere Maßnahmen lassen sich nach E. L. Fix[32]) auch geknicktes oder V-förmiges Sicherheitsglas herstellen. Man verfährt dabei so, daß man an der Knickstelle einen entsprechenden Teil der Glasscheiben ohne Beschädigung der Zwischenschicht vom Verbundglas ablöst, das Glas durch Erhitzen in die beabsichtigte Knickform bringt und die Knickstelle mit einem durchsichtigen Vinylharz kalfatert.

Von den Vinylverbindungen sind z. B. Vinylalkohol, Vinyläther und Vinylketone in ihren polymeren Formen vorgeschlagen worden. Als besonders brauchbar haben sich jedoch Polyvinylazetate und Polyvinylester erwiesen.

A. Aus Polyvinylalkoholen.

Von den Polyvinylverbindungen eignet sich der Polyvinylalkohol infolge seiner hohen Elastizität in ausgezeichneter Weise zur Herstellung von Verbundglas[33]). In Betracht kommen besonders die hochviskosen und damit elastischen Modifikationen.

Die Verwendung des Polyvinylalkohols zur Herstellung von Sicherheitsglas erfolgt in der Weise, daß man aus ihnen Filme von gewünschter Dicke herstellt, z. B. durch Lösen in Wasser und Auftrocknenlassen auf einer ebenen glatten Fläche, und die entstandenen Filme dann, gegebenenfalls mit Hilfe zweier verklebender Schichten, z. B. aus Polyvinylverbindungen in organischen Lösungsmitteln, zum Verbinden der Glasscheiben benützt. Die so erhaltenen Verbundglasscheiben zeichnen sich durch

[30]) Manchester Guardian Commercial **32**, Nr. 833, 526 (1936).

[31]) Ital. P. 367302, U. Somigliana.

[31a]) Canad. P. 353337, Canadian Industries Ltd.

[32]) USAP. 2202690, Pittsburgh Plate Glass Co.

[33]) DRP. 660094, Brit. P. 367633, I. G. Farbenindustrie A. G.

große Splittersicherheit und Luftdurchlässigkeit aus. Sie sind den mit Zellulosederivaten hergestellten Sicherheitsgläsern überlegen und besitzen vor den Polyvinyl- oder Polyakrylsäureester-Verbundgläsern eine erhöhte Schlagfestigkeit.

Auf zwei Glasplatten von 3 mm Dicke wird z. B. eine 10proz. Lösung eines hochviskosen Polyvinylalkohols in Wasser ausgegossen. Bei langsamem Verdunsten des Wassers hinterbleibt ein klar durchsichtiger, blasenfreier Film, der fest auf der Glasplatte haftet. Nach völligem Trocknen werden die Scheiben mit den Filmseiten aufeinandergelegt und bei 120° mit 5 Atmosphären Druck aufeinandergepreßt. Die Glasscheiben werden durch den außerordentlich zähen Film fest zusammengehalten.

Polyvinylalkohol ist auch von der Firma Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.[34]) zur Herstellung von splitterbindendem Glas vorgeschlagen worden. Den zum Verkitten der einzelnen Glasscheiben benützten Polyvinylalkohol verwendet W. O. Herrmann[35]) in Gestalt eines zweckmäßig geformten Stückes, insbesondere von zylindrischer, kugeliger oder linsenförmiger Form. Diese Formkörper werden zwischen die zu verbindenden Glasscheiben gelegt und letztere verpreßt.

B. Aus Polyvinylazetalen.

Die durch Kondensation von Polyvinylalkoholen mit Aldehyden erhaltenen Polyvinylazetale wurden erstmals von der I. G. Farbenindustrie A. G.[36]) als Bindemittel zur Herstellung von Verbundglas vorgeschlagen. Als solche Bindemittel eignen sich die in organischen Lösungsmitteln löslichen Polyvinylazetale, die man erhält, wenn man Polyvinylalkohol in Gegenwart von weitgehend wasserfreien Lösungsmitteln oder Säuren mit Aldehyden kondensiert.

Man trägt z. B. eine konzentrierte Lösung des durch Umsetzung einer wässerigen Lösung von Polyvinylalkohol mit Azetaldehyd in Gegenwart von Salzsäure erhaltenen Azetals auf eine Glasplatte von 4 mm Dicke auf und läßt das Lösungsmittel verdampfen. Dann legt man auf diese Glasplatte eine mit der gleichen Lackschicht versehene Glasscheibe, und zwar so, daß beide Lackschichten zueinandergekehrt sind und preßt die Scheiben unter verhältnismäßig gelindem Druck (10 bis 15 Atm.) bei etwa 90 bis 120° zusammen, so daß beide Glasscheiben vollkommen gleichmäßig parallel zueinander auf der Harzschicht haften, wobei dafür gesorgt werden muß, daß die Berührungsfläche lückenlos ist und auch im Harz keine Luftbläschen mehr enthalten sind. Man erreicht dies durch nachträgliches Warmhalten und unter Druckhalten des Materials. Nach dem Erkalten erhält man eine klar durchsichtige Scheibe, welche den Vorzug vor gewöhnlichen Glasscheiben hat, bei Stoß und anderweitiger Erschütterung nicht zu zersplittern, sondern höchstens Risse zu bilden.

Nach Feststellungen von W. O. Herrmann[37]) übertreffen die aus Polyvinylazetalen hergestellten Zwischenschichten andere für den gleichen Zweck benützten Verbindungen an Festigkeit, Nervigkeit und Härte. Diese Eigenschaften sind von besonderer Bedeutung, weil dadurch im Falle eines Splitterns die Gefahr des Abscherens vermieden wird. Außerdem kann man infolge der besonders großen Knitterfestigkeit des Azetalfilmes die Schutzfolie dünner halten. Von besonderer Bedeutung ist die außerordentliche Härte der Polyvinylazetale, z. B. des Polyvinylformaldehydazetals, für die Herstellung von Sicherheitsglas mit nur einseitiger Filmauflage, weil bei dieser die Folie auch die eine Außenseite bildet.

Vor den mit Hilfe von Polyvinylazetat oder Polyakrylsäureestern hergestellten Sicherheitsgläsern zeichnen sich die mittels Polyvinylazetalen erhaltenen Gläser durch eine überlegene Temperaturbeständigkeit sowohl bei winterlicher Kälte als auch bei tropischer Hitze aus. Die vollständige Farblosigkeit macht sie als Klebemittel besonders geeignet.

Der Polyvinylazetalfilm kann entweder durch einfaches Aufstreichen einer geeigneten Lösung auf die Scheibe erzeugt werden oder es können auch fertige Filme mit Hilfe eines Klebemittels auf der Scheibe befestigt werden.

Nach diesem Verfahren wird z. B. auf einer Scheibe einseitig mit einer 10proz. Lösung von niedrigpolymeren Vinylazetat in Benzol ein 0,3 mm starker Film von Polyvinylformaldehydazetal befestigt. Es entsteht eine Scheibe von hervorragender Splittersicherheit.

Ein blasenfreies Sicherheitsglas erhält man nach W. O. Herrmann[38]) auch dann, wenn man Formkörper aus Polyvinylazetalen zwischen den Glasplatten verpreßt.

Bei dem Verfahren der Soc. des Usines Chimiques Rhône-Pouleno[39]) wird der durch Umsetzung von Polyvinylalkohol mit einem Aldehyd hergestellte Polyvinylazetalfilm zunächst in einem Weichmacherbad erweicht und die Folie in diesem Bade bei Temperaturen zwischen 115 und 150° durch Eintauchen unter Druck verpreßt.

In Verbindung mit Weichmachungsmitteln eignet sich von Polyvinylazetalen besonders das Polyvinylbutyraldehydazetal in hervorragender Weise für die Herstellung von splittersicherem Glas[40]). Es ist beispielsweise möglich, Verbunde herzustellen, die noch bei —40° splittersicher sind. Hinsichtlich des Verhaltens bei fortgesetzter Sonnenbestrahlung, Beanspruchung durch Feuchtigkeit und in optischer Hinsicht entsprechen sie den höchsten Anforderungen[41]).

Die Verwendung der bei der Kondensation von Polyvinylalkohol mit Aldehyden erhältlichen wasserlöslichen oder in Wasser quellbaren Kondensationsprodukte hat sich die I. G. Farbenindustrie A. G.[42]) zur Herstellung von Verbundglas schützen lassen.

Zur Herstellung eines solchen Sicherheitsglases wird z. B. eine 10proz. wässerige Lösung eines durch Behandlung von Polyvinylalkohol mit Formaldehyd

[34]) Franz. P. 766 103, Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[35]) DRP. 679 898, Chem. Forschungsgesellschaft m. b. H.

[36]) DRP. 577 431, I. G. Farbenindustrie A. G.

[37]) DRP. 690 332, Chem. Forschungsgesellschaft m. b. H.

[38]) DRP. 679 898, Chem. Forschungsgesellschaft m. b. H.

[39]) Franz. P. 832 424, Soc. des Usines Chimiques Rhône-Pouleno.

[40]) Modern Plastics 16, Nr. 1, 34 (1938).

[41]) A. Weihe, Kunststoffe 31, 52 (1941).

[42]) DRP. 660 904, Brit. P. 367 633, I. G. Farbenindustrie A. G.

erhaltenen wasserlöslichen Produktes auf Glasplatten gegossen. Bei langsamem Verdunsten des Wassers hinterbleibt ein klarer durchsichtiger Film. Nach völligem Trocknen werden die Scheiben mit den Filmseiten aufeinandergelegt und bei 120° mit 5 Atomsphären Druck aufeinandergepreßt.

Auch die durch Kondensation von Polyvinylalkoholen mit anderen Aldehyden oder Ketonen erhaltenen Azetale eignen sich zur Herstellung von Sicherheitsglas.

Polyvinylazetale, die durch Kondensation von Polyvinylalkoholen, deren ungesättigte Monomere eine Kohlenstoffkette mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen enthalten, mit Aldehyden gewonnen werden, hat die I. G. Farbenindustrie A. G.[43]) als Klebemittel für splittersicheres Glas vorgeschlagen.

Zur Herstellung von splittersicherem Glas benützt die I. G. Farbenindustrie A. G.[44]) hydrophobe Zwischenschichten, die durch Kondensation von Polyvinylalkohol mit hydroaromatischen Ketonen, wie Methylcyclohexanon, p-Isooctylohexanon oder Cyclohexylidencyclohexanon, erhalten werden. Diese Zwischenschichten zeichnen sich durch ein großes Adhäsionsvermögen und eine gute Temperaturbeständigkeit aus. Als Weichmacher werden 2-Äthylhexandiol-1,3 des neutralen Esters der Diglykolsäure mit Methylcyclohexanol verwendet.

Als Zwischenschichten verwendet die gleiche Firma[45]) auch Massen, die neben Weichmachern Azetate von verseiften Mischpolymerisaten aus Vinylestern mit Äthylen-1,2-dicarbonsäuren, deren Anhydride oder Derivate enthalten.

Zur Herstellung dieser Zwischenschichten werden z. B. 100 Teile Polyvinylbutyraldehydazetal, bereitet durch Azetalisierung eines verseiften Mischpolymerisates von 16 Mol Vinylazetat und 1 Mol Maleinsäuredimethylester, mit 66 Teilen Ester aus Diglykolsäure und Isoheptylalkohol gemischt und mit 11 Teilen Methoxybutanol bei bis 80° steigender Temperatur plastifiziert. Die erhaltene plastische Masse wird dann zu einer Paste von 6 mm Dicke verarbeitet, die dann zwischen Glasplatten von 3 mm Dicke bei 120° unter 70 kg Druck gepreßt wird.

An Stelle von Butyraldehyd kann zur Azetalisierung auch Isobutyraldehyd oder Isohexylaldehyd verwendet werden.

Die physikalischen Eigenschaften der Polyvinylazetal-Zwischenschicht hängen nicht nur von der Art des zur Kondensation von Polyvinylalkohol benützten Aldehyds oder Ketons ab, sondern können auch durch die Art des gleichzeitig mitverwendeten Weichmachers beeinflußt werden. Es erscheint deshalb verständlich, daß die Verwendung einer Reihe von Weichmachern für diesen Zweck unter Patentschutz gestellt wurde. Als Weichmacher für Zwischenschichten aus Polyvinylazetalen haben A. D. Nash[46]) aliphatische Säureester des Diglyzerins, wie Diglyzeryltetraazetat, Triglyzerylpentaazetat, Tetraglyzerylhexaazetat, und P. L. Kyrides[47]) Alkylester der Diglykolsäure oder Thiodiglykolsäure vorgeschlagen.

Beispielsweise werden 30 Teile Di-n-butyldiglykolat mit 100 Teilen Polyvinylformaldehydazetal in der Wärme zusammengeknetet und mittels der noch warmen Massen Mehrschichtengläser hergestellt.

Mit Methoxyäthylmaleat als Weichmacher versetzt J. J. Gordon[48]) Polyvinylform-, Polyvinylazet- oder Polyvinylbutyraldehydazetal. An Stelle dieses Weichmachungsmittels verwendet der gleiche Forscher[49]) Diisobutylmaleat als Weichmacher für solche Polyvinylazetale, die zur Herstellung von Sicherheitsglas dienen.

Von H. B. Smith sind mit Trimethylenglykolditetrahydrofiroat[50]) bzw. mit Diglyzerintretapropionat[51]) und von H. B. Smith und D. R. Swan[52]) mit Diäthylenglykolsuccinat weichgemachte Polyvinylazetale zur Herstellung von Sicherheitsglas vorgeschlagen worden.

Bei dem von B. M. Marks[53]) entwickelten Verfahren besteht die plastische Zwischenschicht aus einem Polyvinylbutyralharz, das 0 bis 2 Proz. Polyvinylazetat, 17,5 bis 22 Proz. Polyvinylalkohol und 43 bis 51,5 Proz. Triäthylenglykoldipelargonat als Weichmacher enthält.

Zwischenschichten mit besonderen Eigenschaften kann man auch erhalten, wenn man Polyvinylazetalschichten, die keinen Weichmacher enthalten, mit mit Weichmachern vermischten Polyvinylazetalschichten kombiniert. So besteht z. B. nach H. R. Marin[54]) die Zwischenschicht aus einer Weichmacher enthaltenden, bei Zimmertemperatur klebenden Kunstharzschicht, die auf beiden Seiten mit einer sehr dünnen, nicht klebenden und keinen Weichmacher enthaltenden Kunstharzschicht, z. B. Vinylazetalharz 3 Proz., Methylalkohol 97 Proz., überdeckt wird.

J. H. Sherts[55]) versieht wieder eine Glasplatte einseitig mit einem Glykoldihexoat als Weichmacher enthaltenden Polyvinylazetal, das seinerseits mit einer sehr dünnen Schicht eines härteren, keinen Weichmacher enthaltenden Polyvinylazetals überzogen wird.

Die Deutsche Celluloid-Fabrik A. G.[56]) verwendet wieder eine Verbundfolie, deren innere Schicht aus einem höherviskosen Polyvinylazetal besteht, welches beidseitig mit einem niedrig viskosen Azetat überzogen ist.

Eine solche Zwischenschicht besteht z. B. aus einer aus 25 Proz. Phthalsäuredibutylester enthaltenden, in Methylenchlorid gelösten Polyvinylformaldehydazetal vom K-Wert 950 hergestellten Folie, die zwischen zwei Folien aus niedrig viskosem 40 Proz. Phthalsäuredibutylester enthaltendem Polyvinylformaldehydazetal vom K-Wert 400 kaschiert ist.

Neben vollständig azetalisierten Polyvinylalkoholen können für die Herstellung von Zwischenschichten auch partielle Polyvinylazeztale verwendet

[43]) Brit. P. 369 313, I. G. Farbenindustrie A.G.
[44]) Franz. P. 835 105, I. G. Farbenindustrie A. G.
[45]) Franz. P. 855 944, Ital. P. 374 139, I. G. Farbenindustrie A. G.
[46]) USAP. 2 205 020, Libbey-Owens-Ford-Glass Co.
[47]) USAP. 2205420, Monsanto Chemical Co.
[48]) USAP. 2218238, Eastman Kodak Co.
[49]) USAP. 2218239, Eastman Kodak Co.
[50]) USAP. 2213771, Eastman Kodak Co.
[51]) USAP. 2218251, Eastman Kodak Co.
[52]) USAP. 2216461, Eastman Kodak Co.
[53]) USAP. 2202160, E. I. du Pont de Nemours & Co.
[54]) USAP. 2176997, Pittsburgh PlateGlass Co.
[55]) USAP. 2184876, Pittsburgh PlateGlass Co.
[56]) Franz. P. 854 280, Deutsche Celluloid-Fabrik A. G.

werden, die neben Polyvinylazeztal noch Polyvinylalkohol oder Polyvinylester bzw. beide polymere Stoffe enthalten.

Diese partiellen Polyvinylazetale sind in Wasser unlöslich und im allgemeinen auch unlöslich in wasserunlöslichen organischen Bindemitteln bei Temperaturen unterhalb 40°.

Polyvinylazetale, die farblos und weitgehend azetalisiert sind, verwendet die Shawinigan Chemicals Corp.[57]) als Zwischenschichten für splittersicheres Glas.

Die durch teilweise Azetalisierung von Polyvinylalkohol z. B. mit Form-, Azet-, Par-, n-Hex- oder Crotonaldehyd erhaltenen Azetale besitzen gute Klebeeigenschaften und eignen sich als Zwischenschichten für Sicherheitsglas[58]).

Für den genannten Zweck kommen nach Feststellungen der gleichen Firma[59]) bzw. von E.W. Reid[60]) besonders solche Polyvinylazetale in Betracht, die man erhält, wenn man Polyvinylalkohole oder Polyvinylester mit einem Mol.-Gewicht von mindestens 7000, zweckmäßig 15000, bzw. über 25000 in Gegenwart eines sauren Katalysators mit einem Aldehyd mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen im Molekül so reagieren läßt, daß der Azetalisierungsgrad 33 bis 94 Proz., und zwar zweckmäßig für Propionaldehyd 52 bis 92 Proz., Butyraldehyd 42 bis 82 Proz., Valeraldehyd 33 bis 62 Proz. und Hexaldehyd 33 bis 44 Proz., beträgt und die verbleibenden Gruppen im wesentlichen, neben geringen Mengen von Estern, Hydroxylgruppen sind.

Partielle Polyvinylazetale, die zu 35 bis etwa 90 Proz. mit Aldehyd azetalisiert sind, z. B. zu 88 bis 94 Proz. mit Azetaldehyd, zu 62 bis 88 Proz. mit Propionaldehyd, zu 54 bis 78 Proz. mit Butyraldehyd oder zu 39 bis 58 Proz. mit Valeraldehyd, und die vorzugsweise aus einem Polyvinylalkohol mit einem Mol.-Gewicht oberhalb etwa 10000 hergestellt sind, verwendet die Carbide and Carbon Chemicals Corp.[61]) gleichfalls als Zwischenschichten für Sicherheitsglas. Diese Azetale werden in Abwesenheit eines Lösungsmittels und in Gegenwart von soviel Wasser, daß das Azetal erweicht und quillt, mit einem Weichmacher gemischt und das Wasser darauf entfernt. Die hierbei erhaltene Masse dient als Zwischenschicht bei Sicherheitsglas.

Als plastische Schicht bei Verbundglas eignet sich auch ein partielles Polyvinylazetalharz, das man durch Kondensation von 2,5 bis 7 Mol Polyvinylalkohol und 1 Mol Aldehyd erhält[62]).

700 Gewichtsteile einer wässerigen Lösung von Polyvinylalkohol mit 7,78 oder 54,5 Teilen Polyvinylalkohol werden bei 15° mit 35,7 Teilen Butyraldehyd emulgiert und dann werden 41,5 Teile 35 bis 37proz. Salzsäure langsam zugesetzt. Das hierbei abgeschiedene Harz wird mit verdünntem Ammoniak und Wasser gewaschen. Aus dem Harz wird eine 20proz. Lösungs in 70 Proz. wässerigen Äthylenglykolmonoäthyläther mit einem Zusatz von 20 Proz. Dimethylphthalat hergestellt und die damit überzogenen Glasplatten bei 125° und 21 Atm. Druck verpreßt.

Als Zwischenschichten verwendet die Shawinigan Chemical Ltd.[63]) ein bis zu 95 Proz. verseiftes Polyvinylazetat oder Polyvinylpropionat, das mit Formaldehyd bis zu 80 Proz. in Azetal überführt worden ist und 30 bis 35 Proz. Dibutylphthalat enthält. Dieses Azetal wird in einer Mischung von 20 Gewichtsteilen Methanol und 80 Teilen Äthylenchlorid gelöst und zu Folien verarbeitet. Obwohl die Verwendung eines Klebmittels nicht durchaus erforderlich ist, empfiehlt es sich, für diesen Zweck die gleiche Azetallösung zu benützen.

Die Verwendung der aus partiell verseiften Polyvinylestern hergestellten Polyvinylazetale als Zwischenschicht für Sicherheitsglas hat sich auch die Eastman Kodak[64]) schützen lassen.

Von Polyvinylestern, wie Polyvinylazetat, Polyvinylpropionat, Polyvinylbutyrat, mit einer Viskosität von mindestens 10 Centipoisen geht H.W. Matheson[65]) aus. Der Polyvinylester wird bis zu 70 Proz. oder darüber hydrolysiert und das Hydrolysat mit einem Aldehyd bis zu 90 Proz. oder darüber azetalisiert. Die Azetalisierung kann auch bis zu etwa 80 Proz. getrieben werden. Mit den so erhaltenen Massen können zwei oder mehr Glasscheiben verbunden werden.

Nach den Angaben der Carbide and Carbon Chemicals Corp.[66]) sind auch solche Polyvinylazetale geeignet, die durch Behandeln einer alkoholischen Lösung eines Polyvinylesters oder Polyvinylhalogenids, zweckmäßig mit einem Mol.-Gewicht über 25000, mit einem Aldehyd in einer Menge, die sich mit 25 bis 80 Proz. der entstehenden Hydroxylgruppen umsetzt, erhalten werden.

Diese partiellen Polyvinylazetale gelangen zweckmäßig gemeinsam mit Weichmachungsmitteln zur Anwendung. Aus solchen plastischen Massen, die ein partielles Polyvinylazetalharz und ein oder mehrere Weichmachungsmittel enthalten, stellt die Carbide and Carbon Chemicals Corp.[67]) Zwischenschichten für Sicherheitsglas her.

Als Weichmacher für die partiellen Polyvinylazetale dienen z. B. Hexylsäureester, z. B. Diäthylenglykoldi-n-hexoat usw., die mit den Azetalen in Pulverform, in Form ihrer Lösungen oder in Gegenwart von Nichtlösern, wie Wasser oder Azeton, gemischt und in Mengen bis zu 150 Proz. des Azetals angewandt werden. Die erhaltenen Massen sind in weitem Temperaturbereich klar und elastisch.

Die von E.W. Reid[68]) als Zwischenschichten für Sicherheitsglas vorgeschlagenen partiellen Poly-

---

[57]) Brit. P. 454691, Shawinigan Chemicals Corp.

[58]) Franz. P. 792661, Carbide and Chemicals Corp.

[59]) Franz. P. 48392, Zusatz zu Franz. P. 792661, Holl. P. 49324, Ital. P. 352814, Carbide and Carbon Chemicals Corp.

[60]) USAP. 2120628, Union Carbide and Carbon Corp.

[61]) Franz. P. 823278, Carbide and Carbon Chemicals Corp.

[62]) Schweiz. P. 185882, Carbide and Chemicals Corp.

[63]) Brit. P. 439568, Shawinigan Chemical Ltd.

[64]) Brit. P. 499146, Brit. P. 499184, Kodak Ltd.

[65]) USAP. 2155142, H.W. Matheson.

[66]) Franz. P. 813514, Carbide and Carbon Chemicals Corp.

[67]) Belg. P. 431654, Carbide and Carbon Chemicals Corp.

[68]) Franz. P. 48392, Zusatz zu Franz. P. 792661, Holl. P. 40324, Ital. P. 352814, Carbide and Carbon Chemicals Corp., USAP. 2120628, Union Carbide and Carbon Corp.

vinylazetale können mit Weichmachern, wie Äthylester des Äthylenglykols, Diester und Ätherester des Triäthylenglykols, Ester des Tetraäthylenglykols mit niederen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Ester der Weinsäure mit aliphatischen Alkoholen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen verarbeitet werden[69]).

Eine andere geeignet splitterbindende Zwischenschicht besteht aus einem Polyvinylazetalharz und einem Sebazinsäureester als Weichmachungsmittel[70]). Das Azetal wird erhalten durch Einwirkung eines gesättigten Aldehyds, wie Formaldehyd, auf einen hydrolysierten Polyvinylester. Man erhält ein Produkt, dessen reaktionsfähigen Hydroxylgruppen zumindestens zu 60 Proz. mit Aldehyd in Reaktion getreten sind. Das Weichmachungsmittel, z. B. Diäthylsebacinat, kann noch mit einem anderen Weichmacher, z. B. Phthalsäureester, vermischt sein.

Die durch Einwirkung eines gesättigten Aldehyds, z. B. Form-, Azet-, Butyr-, Hept- oder Benzaldehyd auf einen mehr oder weniger Hydroxylgruppen enthaltenden Polyvinylester erhaltenen Polyvinylazetale verwendet die Libbey-Owens-Ford-Glass Co.[71]) zusammen mit einem Methyl- oder Äthylester einer Dikarbonsäure mit unverzweigter Kette, die vier bis sechs Methylengruppen enthält, wie z. B. Adipin-, Pimelin- und Sebacinsäure. Diesem Gemisch kann noch ein Weichmacher von höherem Kochpunkt und niedrigem Dampfdruck beigemischt werden.

Nach H. K. Nason[72]) dient als Zwischenschicht ein Polyvinylazetalharz, das als Weichmacher einen Trialkylester der Citraconsäure, dessen Alkylgruppen zumindestens aus drei Kohlenstoffatomen bestehen, enthält. Die Polyvinylazetalharze werden durch Kondensation von Aldehyden mit teilweise hydrolysierten Polyvinylestern erhalten. Als Alkylester kommen besonders der Tripropyl-, Tributyl- und Trihexylester in Frage.

Das Zumischen des Weichmachers zu dem partiellen Polyvinylazetal kann in verschiedener Weise erfolgen. Nach dem Verfahren der Carbide and Carbon Chemicals Corp.[73]) werden die Weichmacher in die Azetale mittels organischer flüchtiger Nichtlöser eingemischt, die die Azetale quellen oder benetzen. Diese Nichtlöser, wie Azeton, Äther, Benzol, Toluol usw., werden nach dem Einmischen wieder entfernt. Die als Weichmacher benützten Hexylsäureester, z. B. Diäthylenglykoldi-n-hexoat, werden den Polyvinylazetalen in Pulverform, in Form ihrer Lösungen oder in Gegenwart von Nichtlösern, wie Wasser oder Azeton, in Mengen bis zu 150 Proz. des Azetats zusetzt. Die erhaltenen Massen sind in weitem Temperaturbereich klar und elastisch.

Zur Bereitung von Zwischenschichten für Sicherheitsglas aus Polyvinylazetalen verfährt man auch in der Weise, daß man die Weichmacher enthaltenden Azetale mit geringen Mengen Wasser (1 bis 12 Gewichtsprozent) verarbeitet, dann z. B. zu Fellen auswalzt, die dann als Zwischenschichten verarbeitet werden[74]).

C. Aus Polyvinyläthern.

Als Verbundmasse für Sicherheitsglas sind von der Firma Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.[75]) auch Polyvinyläther vorgeschlagen worden. Die Vereinigung der Glasplatten erfolgt bei diesem Verfahren in der Weise, daß man den Abstand zwischen den Glasplatten mit dem polymeren Äther ohne Anwendung besonderer Preßvorrichtungen ausfüllt.

Von den Polyvinyläthern geben nach Feststellungen von M. Müller-Cunradi und K. Pieroh[76]) die Polymerisationsprodukte des Polyisobutylvinyläthers ein splittersicheres Glas von vorzüglichen Eigenschaften. Das mit Polyisobutylvinyläther als Bindemittel hergestellte Verbundglas bleibt bei Temperaturen, bei denen die Polyvinylester und Mischpolymerisate aus Methakrylsäureester schon spröde werden, noch elastisch. Trotz seiner großen Kältebeständigkeit zeigt es eine hervorragende Festigkeit bei erhöhter Temperatur; überdies zeichnet es sich durch eine besonders hohe Wasserfestigkeit aus.

Geeignete Polymerisationsprodukte des Isobutylvinyläthers können in der Weise hergestellt werden, daß man den monomeren Äther von hohem Reinheitsgrad bei Temperaturen unterhalb von $+10^0$ mit flüchtigen Halogeniden, z. B. mit Borhalogeniden, wie Borfluorid, ferner mit Additions- oder Umsetzungsprodukten der Borhalogenide mit Äthern oder Alkoholen behandelt.

Zwecks Herstellung von Sicherheitsglas kann man einen gegebenenfalls mit Lösungsmitteln angequollenrn Film aus Polyisobutylvinyläther zwischen zwei Glasplatten legen und das Ganze, gegebenenfalls unter Erwärmen, vorsichtig zusammenpressen.

Ein Film aus Polyisobutylvinyläther wird zwischen zwei sorgfältig gereinigte Glasscheiben gelegt und das Ganze unter Erwärmen vorsichtig gepreßt. Dabei können Glas oder bzw. und Filme vorher mit Erweichern, wie organischen Lösungsmitteln oder Stoffen, die das Haften des Films erhöhen, z. B. Polymerisate des Isobutylens, bestrichen werden. Man erhält ein Sicherheitsglas von vorzüglichen Eigenschaften, das vollkommen blasenfrei, farblos und lichtecht ist. Riß- oder Blasenbildung tritt auch nach langer Zeit nicht ein.

Man kann die Verbindung der Glasplatten auch in der Weise vornehmen, daß man auf einer Glasscheibe einen Flüssigkeitsfilm aus monomerem Isobutylvinyläther erzeugt und sodann eine zweite Glasscheibe aufpreßt, die für kurze Zeit der Einwirkung von gasförmigem Borfluorid ausgesetzt wurde. Die Polymerisation des zwischen den beiden Glasscheiben befindlichen Flüssigkeitsfilms erfolgt in kürzester Zeit.

Von zwei etwa 5 mm starken, gut gereinigten Kristallglasscheiben wird die eine z. B. mit reinem monomerem Isobutylvinyläther übergossen, so daß auf dem Glas nach dem Abfließen des Überschusses ein

[69]) Franz. P. 847504, Ital. P. 368612, Carbide and Carbon Chemicals Corp.

[70]) Franz. P. 827410, Libbey-Owens-Ford-Glass Co.

[71]) Franz. P. 827411, Libbey-Owens-Ford-Glass Co., Franz. P. 847504, Ital. P. 368612, Carbide and Carbon Chemicals Corp.

[72]) USAP. 2126028, Monsanto Chemical Co.

[73]) Franz. P. 823509, Carbide and Carbon Chemicals Corp.

[74]) Franz. P. 825423, Carbide and Carbon Chemicals Corp.

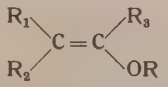
[75]) Franz. P. 733222, Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[76]) DRP. 634295, DRP. 657504, DRP. 671862, Franz. P. 788670, I. G. Farbenindustrie A. G. unter gleichzeitiger Verbindung der Glasscheiben.

dünner Flüssigkeitsfilm zurückbleibt. Hierauf wird die andere Glasplatte für einige Sekunden gasförmigem Borfluorid ausgesetzt und dann auf die erste Scheibe fest aufgepreßt. In kürzester Zeit erfolgt die Polymerisation des zwischen den beiden Scheiben befindlichen Flüssigkeitsfilms.

Erforderlichenfalls kann man dem monomeren Isobutylvinyläther Stoffe, die eine Erhöhung der Viskosität bewirken, zusetzen, z. B. Polymerisate anderer Vinyläther oder hochpolymeres Isobutylen.

Nach Feststellungen der I. G. Farbenindustrie A. G. eignen sich von den polymeren Vinyläthern ferner solche, die aus monomeren Äthern der allgemeinen Formel



in der R einen aliphatischen oder hydroaromatischen Rest, R_1, R_2 und R_3 Wasserstoff oder aliphatische Reste darstellen, durch Polymerisation in Lösung in Gegenwart von Katalysatoren erhalten werden.

Solche Zwischenschichten werden z. B. erhalten durch Polymerisation von Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- oder Zyklhexylvinyläther, ferner Propenyl-, Isopropenyl-, Oktyl-, Dezyl-, Dodezyl-, Phenyl-, Naphthyl-, Glykolvinyläther, ferner Vinyläther von Äthylen- oder Propylenglykolmonomethyläthern.

D. Aus Polyvinylketonen.

Das bei der Kondensation von Divinylazetylen mit Wasser gebildete Vinylallylketon gibt nach W. O. Herrmann und E. Baum[77]) bei der Polymerisation ein Produkt, das sich u. a. auch als Zwischenlage bei der Herstellung von splitterfreiem Glas eignet.

Als Zwischenschicht für Sicherheitsglas kann auch polymeres Vinylmethylketon[78]) oder polymeres Vinylphenylketon[79]) verwendet werden.

E. Aus Polyvinylestern.

Von den Derivaten des Polyvinylalkohols geben die sich von diesem Alkohol ableitenden Ester organischer Säuren wertvolle Zwischenschichten für Sicherheitsglas. Solche aus Estern von Polyvinylalkoholen bestehenden Zwischenschichten hat die I. G. Farbenindustrie A. G.[80]) vorgeschlagen.

Die Vereinigung der Glasplatten mit diesen Polyvinylestern kann auf verschiedene Weise erfolgen. Bei dem Verfahren der Firma Cons. für elektrochem. Ind. G. m. b. H.[81]) wird z. B. der Glasplattenintervall mit dem polymerisierten Vinylester ohne Anwendung einer besonderen Preßvorrichtung ausgefüllt.

Nach A. Kämpfer[82]) werden Vinylester zunächst mit etwa 25 Proz. Weichmachern polymerisiert und die erhaltenen Polymerisate nach raschem Erwärmen auf etwa 100 bis 120° zu Platten gepreßt, die nach Überziehen mit hochsiedenden Weichmachern als Zwischenschicht für Sicherheitsglas dienen.

Zwecks Herstellung von Sicherheitsglas wird nach Angaben der Triplex Safety Glass Co. Ltd. und L. V. D. Scorah und J. Wilson[83]) die Lösung eines Hochpolymeren, z. B. Polyvinylesters, nach dem Entlüften auf eine zuvor mit dem gleichen Lösungsmittel benetzte Glasplatte, wie es zur Herstellung der Gießlösung verwendet wurde, ausgegossen und alsdann durch Anblasen mit dem Dampf einer organischen Flüssigkeit, welche auf das Hochpolymere ohne Einfluß ist, vom Lösungsmittel befreit.

Hinsichtlich ihrer Eignung als Zwischenschichten für Verbundglas ergeben sich bei den Polyvinylestern Unterschiede, die durch die Art des an dem Polyvinylalkohol gebundenen Säurerestes oder auf das angewandte Polymerisationsverfahren zurückzuführen sind.

Für den vorliegenden Anwendungszweck geben nach W. Starck und W. Heuer[84]) besonders die durch Polymerisation der monomeren Vinylester in Gegenwart von Peroxyden hochmolekularer Fettsäuren erhaltenen Produkte hochwertige Zwischenschichten für Verbundglas.

Wertvolle Zwischenschichten geben die Ester der niederen Glieder der Fettsäurereihe. Nach Feststellungen der I. G. Farbenindustrie A. G.[85]) kann als Bindemittel z. B. Polyvinylformiat verwendet werden. Geeignete Bindemittel geben nach W. O. Herrmann und W. Haehnel[86]) die bei der Polymerisation des monomeren Vinylformiats in dampfförmigem Zustande erhaltenen Produkte. Das mit diesem polymeren Vinylformiat splittersicher gemachte Sicherheitsglas zeigt eine besonders gute Widerstandsfähigkeit gegen Schlag und Stoß.

Größere Bedeutung als Polyvinylformiat hat jedoch das erstmals von W. Haehnel und W. O. Herrmann[87]) vorgeschlagene Polyvinylazetat als Zwischenschicht erlangt. Bei einer Vielzahl von Verfahren zur Darstellung von Verbundglas wird dieser polymere Ester als Bindemittel verwendet. So überzieht z. B. E. C. Veisblat[88]) eine Glasscheibe mit einer Schicht von Polyvinylazetat. Als Zwischenschicht verwenden auch die Imperial Chemical Industries Ltd. und J. S. B. Fleming und J. S. B. Fleming und A. Renfrew[89]) Polyvinylazetat, gegebenenfalls mit Weichmachungsmitteln. Der polymere Ester wird zwischen den Glasplatten in waagerechter Lage ohne zusätzlichen Druck 16 Stunden auf 95° erhitzt.

Die Vereinigung von Glasplatten, von denen eine oder mehrere mit Polyvinylazetat überzogen sind, kann auch in der Weise erfolgen, daß man die Glasscheiben ohne Anwendung von Hitze in Gegenwart

---

[77]) DRP. 670919, Chemische Forschungsges. m. b. H.

[78]) G. Morgan, N. J. L. Megson und K. W. Pepper, Chem. and Ind. 57, 885 (1938).

[79]) Franz. P. 802499, Franz. P. 802500, Deutsche Celluloid-Fabrik.

[80]) Franz. P. 695330, Brit. P. 349283, I. G. Farbenindustrie A. G.

[81]) Franz. P. 733222, Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[82]) Franz. P. 795358, A. Kämpfer.

[83]) Brit. P. 420073, Triplex Safety Glass Co. Ltd., L. V. D. Scorah und J. Wilson.

[84]) USAP. 2219433, General Anilin & Film Corp.

[85]) Franz. P. 808677, I. G. Farbenindustrie A. G.

[86]) DRP. 703075, Chem. Forschungs-G. m. b. H.

[87]) DRP. 471278, Franz. P. 634136, Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[88]) Ital. P. 347523, E. C. Veisblat.

[89]) Brit. P. 398189, Imperial Chemical Industries Ltd. J. S. B. Fleming und A. Renfrew.

einer Flüssigkeit, die weder lösend noch dispergierend auf den Überzug wirkt, miteinander verpreßt[90]).

Man überzieht z. B. Glasplatten mit einer Lösung von Polyvinylazetat, trocknet den Überzug, feuchtet mit einem Alkohol, z. B. Butylalkohol, oder einem Kohlenwasserstoff, wie Benzin, oder mit einer anderen Flüssigkeit an und verpreßt die Platten.

Bei dem Verfahren der Triplex Safety Glass Co. Ltd. und J. Wilson[91]) erfolgt die Vereinigung von zwei Glasplatten, die gegebenenfalls zuvor mit einem Klebemittel, z. B. Polyvinylazetat, überzogen worden sind, durch einen Polyvinylester unter Verwendung eines Quell- und Weichmachungsmittels, wie Dibutylphthalat, Hexylalkohol usw.

Auch in Deutschland wird seit einigen Jahren unter der Bezeichnung Pekaglas von der Verbundglas G. m. b. H., Berlin, ein Sicherheitsglas in den Verkehr gebracht, welches als Zwischenschicht Polyvinylazetat enthält. Angaben über die Herstellung dieses Sicherheitsglases hat H. G. Bodenbender[92]) gemacht.

Nach diesen Angaben wird der als Zwischenschicht dienende Polyvinylester unter Rühren bei schwacher Wärmezufuhr in Essigäther gelöst und die Lösung mittels einer Hochdruckpumpe durch ein Filter gepreßt. Die klare Lösung gelangt dann in einen Vorratsbehälter, der sich in dem Gießraum befindet und eine entsprechende Beheizung besitzt. Die gereinigten Glasplatten, z. B. in einer Dicke von 2 mm, gelangen in die Gießapparatur. Die Polyvinylesterlösung wird durch ein zylindrisches Rohr, welches an der Unterseite eine schlitzartige Lochreihe besitzt, auf die Glasplatten gegossen. Die einseitig mit der Lösung überzogenen Glasscheiben bewegen sich auf einem Transportband in einem beheizten Trockenkanal, in dem die Scheiben bei einer Temperatur von 40° 6 Stunden trocknen. Die letzten Reste an Lösungsmittel werden in einem entsprechend hochbeheizten Vakuumtrockenschrank entfernt. Nach dem Trocknen wird auf die Schichtseite der vorbehandelten Glasscheibe paßgerecht eine weitere Scheibe gelegt. Die Platten werden dann unter Druck und Wärme vereinigt.

Bei diesem Pekaglas beträgt die Dicke der Zwischenschicht 1 mm.

Die Eigenschaften der Polyvinylazetat-Zwischenschicht hängen auch von dem Polymerisationsgrad des polymeren Esters ab; es erscheint deshalb verständlich, daß Verfahren entwickelt bzw. geschützt wurden, bei denen Polyvinylazetate bestimmten Polymerisationsgrades zur Anwendung kommen.

Mit einer Lösung von teilweise polymerisiertem Vinylazetat und Benzylalkohol in Butylazetat überziehen W. H. Simmons und H. Timms[93]) die eine Glasscheibe. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei Temperaturen unter 38° erfolgt die Vereinigung dieser Glasscheibe mit der zweiten, mit Butylazetat befeuchteten Scheibe unter Druck bei 65°.

Nach A. Renfrew und J. S. Fleming[94]) besteht die elastische Zwischenschicht aus einem ganz oder teilweise polymerisierten Vinylazetat mit einem Gehalt von 5 bis 25 Proz. Kampfer und gegebenenfalls einem weiteren Zusatz von anderen Weichmachungsmitteln, deren Gesamtgehalt 35 Proz. nicht übersteigen darf. Als vorteilhaftes Bindemittel hat sich eine Mischung aus 80 Teilen polymerisierten, 20 Teilen unpolymerisierten Vinylazetaten und 5 Teilen Kampfer ergeben. Der Glasverband wird bei 45° in einem Bade aus Dibutylphthalat verpreßt. Man erhält ein besonders kältebeständiges Verbundglas.

Als Bindemittel benützt wieder A. Kämpfer[95]) ein Polymeres, z. B. Polyvinylazetat, das in Gegenwart von 10 bis 25 Proz. Weichmachungsmitteln, z. B. Alkyl- oder Arylphosphat, bis zur Hälfte polymerisiert und durch Destillation von den restlichen monomeren Bestandteilen befreit worden ist. Das Produkt besitzt erst bei Temperaturen von 80 bis 120° wieder Klebkraft.

Nach einem weiteren Verfahren von A. Kämpfer[96]) werden Ester ungesättigter organischer Verbindungen, besonders Vinylester, mit bis zu 25 Proz. Weichmachungsmitteln bis zur Mittelstufe polymerisiert, die unpolymerisierten Monomeren durch Destillation abgetrennt, die Masse schnell auf 100 bis 120° erwärmt und zu Platten geformt. Die Polymerisatplatten werden nach dem Anfeuchten mit hochsiedenden Weichmachungsmitteln, wie z. B. Diäthyl-, Dimethylphthalat oder Tributhylphosphat, mit den Glasplatten verpreßt.

85 Teile Vinylazetat werden mit 15 Teilen Dibutylphthalat unter Druck bei etwa 80° in Gegenwart eines Katalysators bis zur Mittelstufe polymerisiert. Nach dem Abdestillieren des monomeren Esters im Vakuum wird die schnell auf etwa 100° erwärmte Masse unter Druck durch Düsen gepreßt.

Die Polymerisation des zur Zwischenschicht dienenden Vinylazetats wird nach einem Verfahren von A. Renfrew[97]) wieder bis zur Sirupbildung getrieben und der Sirup in Plattenform gebracht. Der nicht polymerisierte Anteil wird durch Entlüften bei der Temperatur des Siedepunktes entfernt und die Vereinigung der Schichten des Verbandes durchgeführt.

Man spritzt z. B. nur teilweise polymerisiertes Vinylazetat gegen Glasscheiben, entfernt das unpolymerisierte Vinylazetat bei gesteigerter Temperatur unter schwachem Entlüften und vereinigt danach die bedeckten Glasscheiben unter Druck.

Bei einem weiteren, von A. Kämpfer[98]) entwickelten Verfahren besteht das Bindemittel für Sicherheitsglas aus demselben Material, z. B. niedrigviskosem Polyvinylazetat, wie die Zwischenschicht und 35 bis 70 Proz. eines über 100° siedenden Lösungsmittels.

Beispielsweise werden 50 Teile eines niedrigviskosen Polyvinylazetats und 50 Teile Methylglykol als Bindemittel verwendet. Die Glasscheiben werden bei 60 bis 90° unter einem Druck verpreßt, der es ermöglicht, das überschüssige Bindemittel unter gleichzeitiger Entfernung der Luftblasen herauszudrücken.

---

[90]) Brit. P. 471904, Belg. P. 408946, D. Meyer; Canad. P. 371065, F. Meyer.

[91]) Brit. P. 389106, Triplex Safety Glass Co. Ltd. und J. Wilson.

[92]) H. G. Bodenbender, Kunststoffe 25, 189 (1935).

[93]) Brit. P. W. H. Simmons, H. Timms und Plastic Safeglass Synidcate Ltd.

[94]) Franz. P. 758994, Canad. P. 350439, Imperial Chemical Industries Ltd.

[95]) Franz. P. 790988, A. Kämpfer.

[96]) Austral. P. 24593/1935, A. Kämpfer.

[97]) Canad. P. 350398, Canadian Industries Ltd.

[98]) Franz. P. 796922, A. Kämpfer.

A. Kämpfer[99]) mischt ferner Polymere, die einen Polymerisationsgrad zwischen 320 und 800 haben, mit 7 bis 20 Proz. Weichmacher, erhitzt die Mischung und bringt sie in Form einer Schicht, deren Dicke etwa die der Glasschicht beträgt, auf die Glasscheibe.

Es werden beispielsweise 85 Teile polymerisiertes Vinylazetat, mit einem Polymerisationsgrad von 747, im Autoklaven mit 14 Teilen Dibutylphthalat auf 80° Innentemperatur 3 Stunden unter Rühren und dann 2 Stunden auf 140° erhitzt. Diese Masse wird auf das mit Klebmittel versehene Glas aufgebracht, die zweite Glasplatte aufgetragen und bei 80 bis 100° verpreßt.

Die I. G. Farbenindustrie A. G.[100]) verwendet wieder als Zwischenschicht ein stark polymerisiertes Polyvinylazetat, welches 20 Proz. Weichmacher enthält.

Man bringt z. B. auf die Glasplatten einen Überzug aus in Äthylazetat gelöstem Polyvinylester, der 20 Proz. Weichmacher enthält.

Nach weiteren Angaben der gleichen Firma[101]) kann eine splitterauffangende temperaturbeständige Zwischenschicht auch erhalten werden, wenn man eine Lösung oder einen Film von hochpolymerem Polyvinylazetat, 20 bis 25 Proz. Dibutylphthalat und gegebenenfalls Dioleylperoxyd in Essigester zwischen den Glasscheiben aufträgt. Als Klebmittel kann ferner ein niedrigviskoses Polyvinylazetat dienen.

Hochpolymere Vinylverbindungen, insbesondere hochpolymeres Vinylazetat, verwenden auch W. O. Herrmann und E. Baum[102]) zur Herstellung von splittersicherem Glas. Bei diesem Verfahren wird die bei der Arbeitstemperatur genügend zähflüssige Zwischenschicht unter Vermeidung von Preß- oder entsprechend wirkenden Entlüftungseinrichtungen zwischen die Glasplatte eingebracht, wobei der Abstand der Glasplatten durch zuvor eingelegte Abstandhalter festgelegt wird.

100 Teile einer 40proz. Paste von hochpolymerem Polyvinylazetat in Spiritus werden z. B. mit 15 Teilen Benzoylbenzoat und 15 Teilen Phthalsäuredimethylester vermischt. Zwei Glasscheiben werden mit der Mischung überzogen, bei 100° getrocknet und zwischen 150° warmen Metallplatten unter Benutzen von Distanzbeilagen vereinigt. Die Beilagen zwischen den Metallplatten werden so bemessen, daß eine 0,5 mm starke Zwischenschicht entsteht.

Zwischenschichten für splittersicheres Glas werden ferner erhalten, wenn man Schnitzel aus polymerisiertem Vinylazetat mit etwa 20 Proz. Weichmachern bei erhöhter Temperatur, z. B. 80 bis 85°, jedoch nicht über 145°, unter Druck verpreßt und aus dem entstandenen Block Folien geschnitten werden, welche gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Klebemitteln bei 80 bis 105° zwischen Glasscheiben verpreßt werden.

W. O. Herrmann[103]) stellt wieder aus Polyvinylverbindungen, insbesondere Polyvinylazetat, zylindrische Körper dadurch her, daß er z. B. Polyvinylazetat und 30 Teile Dibutylphthalat in einer Knetmaschine homogenisiert, die Masse zwecks Entfernung von Luftblasen längere Zeit bei 120° stehen läßt und sie dabei zeitweise unter Vakuum setzt. Hierauf preßt man die dabei erhaltenen zylindrischen Rohre in Stücke von geeigneter Länge und von bestimmtem Gewicht. Ein solches Stück wird etwa in die Mitte zweier zu vereinigender Glasplatten gelegt und das Ganze bei etwa 120° in einem Rahmen verpreßt, wobei durch an den Ecken liegende, mehr oder weniger elastische Distanzierungsklötzchen Sorge dafür getragen wird, daß keine zu weitgehende Verpressung stattfindet.

Das zur Endstufe fertig polymerisierte Vinylazetat zerkleinert wieder A. Kämpfer[104]) und setzt dieser zerkleinerten Masse dann im Verhältnis von 30 zu 70 Teilen Polymerisat hochsiedende Phthalsäureester zu. Dies kann z. B. in der Weise erfolgen, daß man das Polymerisat und die Phthalsäureester in einem mit Rührwerk ausgestatteten Autoklaven während eines Zeitraumes von 24 Stunden langsam auf etwa 70° erwärmt. Dann wird die Masse beschleunigt auf 120 bis 140° erwärmt und sofort vermittels dafür bekannter Austragsvorrichtungen und unter Anwendung genügend hohen Preßluftdruckes zu Platten in der gewünschten Stärke ausgespritzt. Zum Verkleben dieser plattenförmigen Zwischenschichten wird ein Klebmittel verwendet, welches aus einem hochsiedenden Phthalsäureester besteht, dem 20 bis 35 Proz. eines bis zur Mittelstufe polymerisierten Vinylazetats zugesetzt werden. In dieses Klebmittel wird die Zwischenschicht vorübergehend zwecks Erzielung einer Aufquellung der Oberflächen eingetaucht, bevor die Zwischenschicht mit den Glasscheiben zu einem Verbunde vereinigt werden.

Neben Polyvinylazetat haben W. O. Herrmann und E. Baum[105]) auch hochpolymeres Vinylbutyrat als Zwischenschicht für Sicherheitsglas vorgeschlagen. Ein in Abwesenheit von Wasser in einem organischen Lösungsmittel polymerisiertes Vinylbutyrat dient auch bei dem Verfahren der Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc[106]) als Bindemittel.

Polyvinylazetat, Polyvinylchlorazetat, Polyvinylbutyrat oder Polyvinylbenzoat verwendet die I. G. Farbenindustrie A. G.[107]) zur Herstellung von splitterbindendem Glas. Der gepulverte Polyvinylester wird auf der einen Glasplatte bei 50 bis 100° zum Schmelzen gebracht und mit der anderen Glasplatte verpreßt.

Nach W. Reppe, W. Starck und A. Voss[108]) eignen sich zum Verkitten von Glas polymere Vinylester von Säuren mit fünf und sechs Kohlenstoffatomen oder wenigstens acht Kohlenstoffatomen im Molekül.

Mitunter verwendet man die Polyvinylester zusammen mit anderen Klebstoffen. So läßt sich z. B. die Haftfestigkeit der Polyvinylesterfilme nach H. Staudinger[109]) dadurch erhöhen, daß man diesen organische Ester von polymeren Kieselsäuren zusetzt.

---

[99]) Brit. P. 461684, A. Kämpfer.

[100]) Franz. P. 799318, I. G. Farbenindustrie A. G.

[101]) Ital. P. 337470, I. G. Farbenindustrie A. G.

[102]) DRP. 634371, Chem. Forschungsges. m. b. H.

[103]) DRP. 679898, Franz. P. 807287, Brit. P. 467700, Ital. P. 342555, Chem. Forschungsges. m. b. H.

[104]) DRP. 687486, A. Kämpfer.

[105]) DRP. 634371, Chem. Forschungsges. m. b. H.

[106]) Franz. P. 690751, Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulene.

[107]) Brit. P. 349283, I. G. Farbenindustrie A. G.

[108]) USAP. 2118863, USAP. 2118864, USAP. 2118946, I. G. Farbenindustrie A. G.

[109]) DRP. 701503, H. Staudinger.

Von J. G. Davidson[110]) sind wieder Polyvinylester organischer Säuren vorgeschlagen worden, die vor oder während der Polymerisation noch einen Zusatz von Aldehyden oder Olefinoxyden erhalten.

Bei einem Verfahren der I. G. Farbenindustrie A. G.[111]) bestehen wieder die Zwischenschichten aus einem Polyvinylester bzw. einem anderen Polymerisationsprodukte, dessen Monomeres die Gruppe $CH_2 = C <$ enthält, und einem Kondensationsprodukt aus Maleinsäure bzw. ihres Anhydrides mit einem ungesättigten Alkohol oder dessen Derivaten.

[110]) USAP. 1929352, Carbide and Carbon Chemicals Corp.

[111]) Brit. P. 367658, I. G. Farbenindustrie A. G.

Phenol - Formaldehyd - Kondensationsprodukte verwendet weiter die Röhm und Haas A. G.[112]) gemeinsam mit Polyvinylestern.

Auf eine sorgfältig gereinigte, mit einem Klebemittel, z. B. Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt versehenen Glasplatte, wird eine 20proz. Lösung von Polyvinylazetat in Methylessigester ausgegossen, bis nahezu alles Lösungsmittel verdunstet ist. Der Film einige Stunden, zweckmäßig unter Erwärmen auf 50°, stehen gelassen, wird dann in einer evakuierten Trockenkammer bei 80 bis 90° getrocknet, mit Butylphthalat angequollen und durch Auflegen einer zweiten Glasplatte unter Druck und Wärme verpreßt.

(Ein zweiter Teil folgt.)

[112]) Brit. P. 396097, Röhm & Haas A. G.

Notizen.

Zur Frage der Viskosität von technischen Farben.

Von W. Beck (Amsterdam).

(Eingegangen am 12. November 1941)

Im Anschluß an die Diskussionsbemerkungen von Wachholtz über Messungen im konzentrischen Zylindersystem bei sehr hohen Schubspannungen sei folgendes bemerkt:

Ein Blick auf die von uns mitgeteilten $\eta'_{Rel}\,\omega$-Diagramme (scheinbare relative Viskosität gegen Winkelgeschwindigkeit) lehrt, daß bei vielen Lacken η'_{Rel}-Werte bei verhältnismäßig kleinem ω auftreten, die auch bei weiterer Steigerung letzterer Größe keine merkliche Abnahme mehr aufweisen. Dasselbe ergibt sich aus den entsprechenden Schaulinien im φ', τ_{max}-Diagramm (scheinbare Fluidität gegen maximale Schubspannung), wo diese Größen in absolutem Maß eingetragen sind.

Dieser Vorgang tritt besonders deutlich bei den konsistenteren Lacken, aber auch bei gewissen Standölen in Erscheinung. Mithin erhebt sich die Frage, ob es überhaupt einen Sinn hat, Messungen im Couette bei so außergewöhnlich hohen Schubspannungen durchzuführen, wie sie nach Wachholtz beim Bandviskosimeter notwendig sind, um zu unveränderlichen Werten zu gelangen. Hieraus folgt weiterhin, daß die Behauptung, betreffend das Auftreten von unbrauchbaren Meßergebnissen wegen des Vorhandenseins undefinierter Temperatursteigerungen im Innernen der gescherten Flüssigkeit notwendigerweise gegenstandslos werden muß.

Nach Wachholtz haben wir aber noch eine erhebliche Schubspannungsreserve, bevor der kritische Temperaturbereich beginnt. Aus dem Verlauf einer ganzen Reihe von weiteren Schaulinien, die wir bei unseren Versuchen aufgestellt haben, kann man bereits jetzt schon erkennen, daß sie (wie eine große Anzahl von anderen kolloiden Flüssigkeiten) bei weiterer Zunahme von τ_{max} ebenfalls einen zur Abszisse praktisch parallelen Verlauf aufweisen werden.

Was die Behauptung anlangt, nach der in dem vom Verfasser mit von Hessert benutzten Zylindersystem bestimmt kein ganz einfacher Strömungszustand vorgelegen haben soll, verweisen wir auf das in unserer Diskussionsbemerkung unter 1. erwähnte Verfahren zur Kontrolle, ob streng laminar stationäre Strömung vorgelegen hat oder nicht. Beim Bandviskosimeter bleibt, wie bereits gesagt, das Ergebnis entsprechender Ermittelungen noch abzuwarten. Daß die Strömung beim letzteren Gerät zum mindestens nichtstationär ist, bestätigt Herr Wachholtz selber, wenn er die auftretenden Strömungsunregelmäßigkeiten durch einen plötzlichen Wechsel hydrodynamischer Bedingungen erklären möchte.

Während die gefundene Unabhängigkeit des η von D bei gewöhnlichen Flüssigkeiten als Beweis dafür angesehen wird, daß der Strömungsvorgang im Bandviskosimeter hydrodynamisch definiert ist, bleibt ungeklärt, warum sich z. B. Standöl in diesem Viskosimeter wie eine gewöhnliche Flüssigkeit verhält, während es bei der Zylinder- bzw. Kapillar-Druck-Viskosimetrie erhebliche Abweichungen vom normal viskosen Fließen aufweist.

Was die von uns vorgeschlagenen Ausdrücke anlangt, kann nur wiederholt werden, daß man den mechanischen Sinn der beiden Konstanten, insbesondere aber auch denjenigen der im Brennpunkt des Interesses stehenden B-Konstante, vom theoretischen und neuerdings auch experimentellen Standpunkt aus [W. v. Philipoff, Physik. Z. 35, 900 (1934)], in weitgehendem Maße deuten konnte. Außerdem ist physikalisch leicht einzusehen, daß eine lineare Beziehung dem vorliegenden Strömungsvorgang in seiner Gesamtheit nie entsprechen kann. Für die Kapillar-Druck-Viskosimetrie haben ja Ostwald und Mitarbeiter Entsprechendes in überzeugender Weise dargetan.

Die von Wachholtz anscheinend rhetorisch gemeinte Frage: ... ob wohl eine „richtige" Gleichung mit mehreren Konstanten und Exponenten eine solche handgreifliche Gesetzmäßigkeit hätte erkennen lassen ..., beantwortet der Verfasser in durchaus bejahendem Sinne, indem er sich von einer vorerst konsequenten rechnerischen Auswertung der in Betracht kommenden Versuchsergebnisse, gemäß der erörterten Theorie, sehr viel mehr verspricht als von den bisher in der Anstrichtechnik meist geübten empirischen Verfahren.

Die unerläßlich notwendige Ausweitung der mechanischen Untersuchungsverfahren über die reine Viskosimetrie hinaus wurde bereits früher erwähnt.

Bei dem Vergleich streichender Pinsel = arbeitendes Bandviskosimeter, kann es sich doch besten-

falls um eine ganz kühne Approximation handeln. Daß ein arbeitendes Bandviskosimeter das Modell des streichenden Malerpinsels sein soll, setzt doch den kaum zu erbringenden Beweis der mechanischen Ähnlichkeit der beiden Vorgänge voraus.

Es sollte nicht schwer fallen, der kategorischen Feststellung des Herrn Wachholtz, daß sich die Technik gar nicht wissenschaftliche Korrektheit wünscht, und daß es weiterhin für die Technik gar keinen Zweck hat, umfassende und „richtige" Gleichungen aufzustellen [siehe hierzu auch: H. Wolff, Kolloid-Z. 55, 81 (1931)], eine Unzahl von gegenteiligen Beweisen vorzuhalten. Unbestreitbar ist es doch, daß bisher die gelobten einfachen empirischen Beziehungen noch nicht einmal den Vorgang der Verstreichbarkeit eines Lackes zahlenmäßig hinreichend kennzeichnen konnten. Der gegenteiligen Behauptung des Herrn Wachholtz und insbesondere ihrer quantitativen Begründung muß man deshalb mit lebhaftem Interesse entgegensehen.

Es sei nachgetragen, daß die Untersuchungen von W. Beck und F. v. Hessert von demselben Fachausschuß für Anstrichtechnik im Verein deutscher Ingenieure und Chemiker in dankenswerter Weise gefördert wurden wie die Arbeiten von F. Wachholtz und W. K. Asbeck.

Zur Bestimmung der Viskosität bei hohen Schergeschwindigkeiten.

Von F. Wachholtz.

Wissenschaftliche Auseinandersetzungen haben zum Ziel, Fehler und Unklarheiten aufzuzeigen, besser noch zu beseitigen. Es mögen deshalb die wichtigsten Feststellungen kurz zusammengefaßt werden:

1. Mit dem Bandviskosimeter sollte ein Gerät geschaffen werden, das es unter anderem erlaubt, über den Meßbereich anderer bekannter Geräte hinaus bei hohen Schergeschwindigkeiten, richtiger: Schubspannungen, Viskositätsmessungen durchzuführen, deren Ergebnisse gut wiederholbar und durch die unvermeidlich auftretende Reibungswärme nicht wesentlich entstellt sind. Dieses Ziel kann als erreicht gelten.

2. Die durch Versuche mit echten Flüssigkeiten gefundene Gerätekonstante stimmt dann mit der errechneten hinreichend überein, wenn der Rechnung ungestörte Schichtenströmung zugrunde gelegt wird. Daraus folgt, daß die Schichtenströmung im Bandviskosimeter nicht wesentlich gestört sein kann.

3. Suspensionen verschiedener Pigmente in verschiedenen Ölen zeigen auch noch bei Schergeschwindigkeiten von $D = 10^2$ bis 10^3 anomales Fließen; die Anomalie ist zum Teil stark ausgeprägt. Damit ist gezeigt, daß auch bei Anstrichfarben im Gebiete hoher Schergeschwindigkeiten unbedingt mit ausgeprägter Fließanomalie gerechnet werden muß. Versuche an handelsüblichen Farbemaillen haben das bestätigt.

4. Das Bandviskosimeter ahmt von allen Viskosimetern bei weitem am besten den Streichvorgang nach: Ein bestimmtes Volumen Flüssigkeit (Farbe) wird innerhalb einer kleinen Strecke in kurzer Zeit zu einer dünnen Schicht ausgebreitet, wobei eine kleine schmale Fläche (Pinsel) über eine große und lange hinweggleitet.

5. Die beim Anstreichen mit dem Pinsel auftretenden hohen Schergeschwindigkeiten ($D = 10^3$ bis 10^4) lassen es ratsam erscheinen, bei der Bestimmung der Viskosität von Anstrichmitteln im Gebiete dieser hohen Schergeschwindigkeiten zu messen. Die gemessenen Werte verdienen den Vorzug vor errechneten. Diese sind häufig unsicher, und zudem erfordert die Berechnung (auch die graphische Extrapolation) statt eines Wertes oder doch nur einiger weniger Meßwerte gleich eine ganze Anzahl von Meßwerten.

6. Daß die scheinbare Viskosität bei hohen Schergeschwindigkeiten der Zahl nach als Maß für die „Verstreichbarkeit" dienen kann, ist äußerst wahrscheinlich. Sie allein bestimmt — von Benetzungserscheinungen und den verhältnismäßig geringfügigen Oberflächenkräften abgesehen — bei gegebener Schichtdicke und Arbeitsschnelligkeit die Energie, die der Maler aufwenden muß, um eine bestimmte Fläche zu streichen. Je kleiner die Energie, um so besser die Verstreichbarkeit.

Untersuchungen an zwei Reihen von Anstrichfarben mit insgesamt 15 Einzelfarben[1]) zeigten denn auch völlige Übereinstimmung der praktisch ermittelten Verstreichbarkeit mit der Reihenfolge der bei $D = 10^3$ gefundenen scheinbaren Viskositäten η^*_{1000}.

7. Die Anwendung der einfachen Binghamschen Gleichung zur Darstellung der an Pigment-Öl-Suspensionen gewonnenen Meßergebnisse ist physikalisch keineswegs einwandfrei. Die Gleichung gibt aber im Gebiete hoher Schergeschwindigkeiten die gefundenen Werte gut wieder, und die Proportionalitätskonstante η^*_∞ läßt einfache, übersichtliche Gesetzmäßigkeiten erkennen. Dabei ist die Brauchbarkeit der Gleichung für thixotrope Pigmentsuspensionen — und Farben sind nicht selten thixotrop! — von besonderem Wert, weil der Fließanomalie eines solchen Systems bisher kein mathematischer Ansatz wissenschaftlich einwandfrei gerecht wird.

8. Es muß danach gestrebt werden, die Fließeigenschaften anomaler Flüssigkeiten mit physikalisch einwandfreien Gleichungen zu erfassen. Eine Schwierigkeit liegt darin, daß solche Gleichungen mehrere Konstanten haben, so daß sie nur gar zu leicht auch physikalisch nicht einwandfreie Messungen gut wiedergeben.

9. Bisher ist keine Gleichung gefunden, die die technisch interessierenden Eigenschaften einer Anstrichfarbe in ihrer Gesamtheit richtig wiedergibt. Wenn sie überhaupt je gefunden werden sollte, so ist sie sicher sehr verwickelt. So lange eine derartige Gleichung nicht besteht, wird man sich wohl oder übel mit Teillösungen und empirischen Gleichungen zufrieden geben müssen.

* * *

Nachdem beide Fachgenossen zweimal zu Worte gekommen sind, hält die Schriftleitung die Diskussion für abgeschlossen.

---

[1]) Die Farben wurden uns von der Industrie zur Verfügung gestellt. Sie wurden am anderen Ort von einem Maler sorgfältig auf ihre Verstreichbarkeit geprüft. Die Ergebnisse dieser Prüfung wurden erst nach den Viskositätsmessungen bekannt gegeben.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Anton-Georg Hüwet, Dresden-Bl. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 5.